



Etude de l'effet de la radiolyse de l'eau sur la lixiviation de la zirconolite

Magaly Tribet

► To cite this version:

Magaly Tribet. Etude de l'effet de la radiolyse de l'eau sur la lixiviation de la zirconolite. Matériaux. Université Claude Bernard - Lyon I, 2007. Français. NNT: . tel-00193589

HAL Id: tel-00193589

<https://theses.hal.science/tel-00193589>

Submitted on 4 Dec 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N° d'ordre 142-2007
LYCEN – T 2007-16

Thèse

présentée devant

l'Université Claude Bernard Lyon-I

pour l'obtention du

DIPLOME de DOCTORAT
Spécialité : Physique des Matériaux

(arrêté du 7 août 2006)

par

Magaly TRIBET

Etude de l'effet de la radiolyse de l'eau sur la lixiviation de la zirconolite

Soutenue le 10 septembre 2007
devant la Commission d'Examen

Jury :	M.	G.	Blondiaux	Rapporteur
	M.	N.	Dacheux	Rapporteur
	M	P.	Toulhoat	Directeur de thèse
	Mme	N.	Moncoffre	Co-Directrice de thèse
	Mme	C.	Corbel	
	M.	C.	Jégou	
	M.	P.	Sautet	
	M.	H.	Chermette	Président du jury
	Mme	N.	Toulhoat	Invitée



N° d'ordre 142-2007
LYCEN – T 2007-16

Thèse

présentée devant

l'Université Claude Bernard Lyon-I

pour l'obtention du

DIPLOME de DOCTORAT
Spécialité : Physique des Matériaux

(arrêté du 7 août 2006)

par

Magaly TRIBET

Etude de l'effet de la radiolyse de l'eau sur la lixiviation de la zirconolite

Soutenue le 10 septembre 2007
devant la Commission d'Examen

Jury :	M.	G.	Blondiaux	Rapporteur
	M.	N.	Dacheux	Rapporteur
	M	P.	Toulhoat	Directeur de thèse
	Mme	N.	Moncoffre	Co-Directrice de thèse
	Mme	C.	Corbel	
	M.	C.	Jégou	
	M.	P.	Sautet	
	M.	H.	Chermette	Président du jury
	Mme	N.	Toulhoat	Invitée

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du groupe Aval du Cycle Electronucléaire de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon (Université Claude Bernard Lyon I). Je remercie Bernard Ille, directeur de l'IPNL, de m'avoir accueillie.

Je remercie Nathalie Moncoffre, directrice du groupe ACE et co-directrice de cette thèse, pour son accueil et sa confiance au cours de ces trois années.

Je tiens également à exprimer toute ma gratitude à Pierre Toulhoat, directeur de cette thèse, pour son aide dans l'exploitation des résultats, parfois difficile mais souvent fructueuse.

Je joins également à ces remerciements Nelly Toulhoat pour son soutien et son accompagnement tout au long de ce travail, de Lyon à Orléans en passant par Boston et Munich.

Je les remercie tous les trois pour leur enthousiasme et leur rigueur scientifique, ainsi que pour leur sympathie car c'est grâce à cette ambiance de travail que j'ai compris la voie que je voulais suivre après ma thèse...

Je souhaite remercier Stéphane Gavarini pour son aide dans les débuts difficiles de ce travail, son soutien et sa confiance (surtout en ma rigueur mathématique ☺).

J'exprime également ma gratitude à Henry Jaffrèzic et à Yves Pipon, qui m'ont épaulée au cours de l'étude par calculs *ab-initio*. Hé oui, même « théoriquement », la zirconolite nous en a fait voir (de toutes les couleurs → cf p.176) !!!

Je tiens également à remercier Alain Chevarier pour son aide concernant la mise au point de la cellule d'irradiation de l'IPNL. J'en profite pour remercier les autres acteurs de cette belle réalisation, du bureau d'étude à l'atelier, avec une pensée particulière pour Jean-Claude Duclot.

Je remercie Nicolas Dacheux d'avoir accepté d'être rapporteur de ce travail. Merci également pour les discussions très fructueuses que nous avons pu avoir au cours de ces trois ans.

Je souhaite aussi remercier Gilbert Blondiaux pour avoir accepté d'être rapporteur de ce travail. Merci de m'avoir accueillie maintes fois au CERI. A travers vous, j'en profite pour remercier les GdR NOMADE et MATINEX pour leur soutien financier.

J'adresse mes remerciements à Catherine Corbel pour sa collaboration à cette étude, pour son aide au CERI. Je la remercie également d'avoir pris part au jury de thèse.

Je tiens également à remercier Christophe Jégou d'avoir pris part à ce travail, pour ses conseils éclairés et les discussions fructueuses. Merci d'avoir participé au jury et à très bientôt sur Atalante !

Je voudrais également remercier Philippe Sautet pour son aide concernant l'étude *ab-initio*. Chaque discussion aura été des plus profitables. J'espère pouvoir continuer d'explorer ce type d'approche à l'avenir. Merci d'avoir pris part au jury.

Je tiens à remercier Henry Chermette pour avoir accepté de participer au jury et d'en avoir été le président.

Merci aux membres des groupes accélérateurs de l'IPNL et du CERI. Un merci tout particulier pour Alain Gardon, qui a su dompter l'accélérateur pour me fournir durant ces 3 ans un faisceau de haute énergie. Et merci à toi, accélérateur, pour avoir supporté ces longues journées d'irradiation à haute énergie sans faiblir !

Merci à Thierry Mennecart, Eric Mendes, Mélanie Guiset et Sébastien Ancelin pour leur aide précieuse lors de la préparation des manips au CERI et du montage de la cellule. J'adresse également une pensée à Martine Lepad pour sa gentillesse.

J'adresse ma gratitude aux membres du laboratoire de Florence Bart, tout particulièrement Gilles Leturcq et Isabelle Bardez, pour avoir synthétisé des zirconolites d'une incroyable homogénéité.

Merci à Philippe Telouk, Chantal Douchet, Joseph Georges, Didier Fournier et Olivier Vittori pour les analyses en solution que j'ai réalisé, pour leur disponibilité et leurs conseils.

Merci à tous les acteurs des analyses du solide, qui ont su trouver le courage de continuer les observations malgré le peu de résultats !!! Merci donc à A. Perrat, P. Simon, M. Colas, E. Veron, F. Beuneu, D. Léonard, Y. Robach, B. Beaugiraud, E. Gautron et G. Lumpkin !!! Un merci tout particulier pour Angela Perrat-Mabilon, qui a activement participé aux analyses MEB, inlassablement, avec sa constante gentillesse et sa bonne humeur.

Merci également à tous les autres membres du groupe ACE, à Nathalie Millard-Pinard pour sa bonne humeur et à Nicolas Bérerd pour sa constante gentillesse, son sourire et son rire contagieux. Oui, je sais, Sandrine, elle, elle arrive à soulever la cane !

Merci à Caro., Sandrine, Claire et Myriam pour les bons moments passés dans le groupe ACE. Sandrine et Caro., votre constante bonne humeur m'a toujours épatée. Claire, j'ai beaucoup apprécié ces quelques jours passés à Munich. Je te souhaite bon courage pour la fin de ta thèse. Myriam, je garde un bon souvenir du séminaire en Suisse : je ne pensais pas que la phy. stat. hors équilibre pouvait être si sympa ! Bonne chance à toi pour ta nouvelle vie.

Merci également à « mes » stagiaires, Amélie Néel et Romain Désormières, pour leur implication dans ce travail et leur sympathie. Amélie, bravo encore pour le travail accompli et ces longues journées d'irradiation à 50 °C !

J'ai une pensée pour les nouveaux arrivants en thèse, René et Claire-Emilie : je leur souhaite bon courage pour les 3 ans à venir.

Merci à tous les membres du labo pour leur accueil et leur sympathie.

Enfin, je remercie mes parents et mon mari qui m'ont soutenue au cours de ces années d'études, malgré mes sautes d'humeur et les moments de stress. Ils ont toujours cru en moi, je leur dédie ce manuscrit.

Table des matières

Table des matières	- 1 -
Liste des figures	- 4 -
Liste des tableaux	- 9 -
Résumé	- 11 -
Abstract	- 12 -
Introduction	- 13 -
Chapitre I : Contexte de l'étude	- 15 -
1 Les déchets nucléaires	- 16 -
1-1 Les origines des déchets nucléaires	- 16 -
1-2 Les déchets issus de la fission nucléaire	- 16 -
2 Gestion des déchets nucléaires	- 19 -
2-1 Classification de ces déchets	- 19 -
2-2 Gestion des déchets issus du procédé PUREX	- 21 -
3 Le stockage géologique profond	- 21 -
3-1 Principe	- 21 -
3-2 Perte d'intégrité du colis en fonction du temps	- 23 -
4 Les solutions du futur	- 24 -
4-1 La séparation poussée.....	- 24 -
4-2 La gestion des déchets ultimes	- 25 -
4-3 Positionnement de mon travail de thèse	- 26 -
Chapitre II : Étude bibliographique	- 29 -
1 La zirconolite : synthèse et structure	- 30 -
1-1 La zirconolite naturelle	- 30 -
1-2 La zirconolite synthétique	- 31 -
2 Les mécanismes de lixiviation	- 35 -
2-1 Modélisation de la dissolution des minéraux : différentes approches	- 35 -
2-2 Cas d'un matériau peu soluble	- 40 -
2-3 Paramètres influençant la dissolution d'un matériau	- 44 -
3 La radiolyse de l'eau	- 48 -
3-1 Historique	- 48 -
3-2 Rappels sur l'interaction rayonnement ionisant - matière.	- 48 -
3-3 Mécanisme de la radiolyse de l'eau.....	- 51 -
3-4 Rendements radiolytiques	- 54 -
4 Conclusion sur ce chapitre	- 60 -
Chapitre III : Matériel et méthode	- 61 -
1 Méthodologie	- 62 -
2 Préparation des échantillons de zirconolite	- 64 -
2-1 Protocole de polissage	- 64 -
2-2 Détermination de la surface spécifique	- 65 -
2-3 Amorphisation de la surface par implantation ionique	- 65 -

3 Moyens d'irradiation.....	- 69 -
3-1 Première géométrie : étude de l'effet de la radiolyse de l'eau.....	- 69 -
3-2 Deuxième géométrie : étude couplée de la radiolyse de l'eau et de l'irradiation du solide.....	- 83 -
4 Analyse de la solution.....	- 88 -
4-1 Les différents types de solutions analysées.....	- 88 -
4-2 Analyse des cations par ICP-MS.....	- 91 -
4-3 Analyses des anions par chromatographie ionique.....	- 92 -
4-4 Analyse du peroxyde d'hydrogène par la méthode de Ghormley.....	- 92 -
5 Analyses du solide.....	- 94 -
5-1 Analyses en volume.....	- 94 -
5-2 Analyses de la topographie de surface.....	- 94 -
5-3 Analyse chimique et structurale de la surface.....	- 94 -
 Chapitre IV : Lixiviation de la zirconolite dans l'eau pure hors radiolyse.....	 - 97 -
1 Influence de la température sur la lixiviation de la zirconolite.....	- 98 -
1-1 Données bibliographiques.....	- 98 -
1-2 Résultats obtenus au cours de cette thèse : températures proches de l'ambiante.....	- 101 -
2 Influence de l'état de surface de la zirconolite.....	- 111 -
2-1 Amorphisation de la structure en condition de stockage.....	- 111 -
2-2 Endommagement de la structure cristalline.....	- 111 -
2-3 Lixiviation de zirconolites amorphisées.....	- 112 -
3 Conclusion.....	- 115 -
 Chapitre V : Effets de la radiolyse de l'eau.....	 - 117 -
1 Influence de la radiolyse de l'eau.....	- 118 -
1-1 Sans irradiation du solide.....	- 118 -
1-2 Avec irradiation du solide.....	- 119 -
1-3 Bilan.....	- 120 -
2 Evolution des teneurs en solution.....	- 121 -
2-1 Relâchements élémentaires.....	- 121 -
2-2 Teneur en H ₂ O ₂	- 126 -
2-3 Bilan sur l'évolution des teneurs en solution.....	- 136 -
3 Mécanismes de dissolution et rapports de congruence.....	- 137 -
3-1 Rapports de congruence.....	- 137 -
3-2 Mécanismes de dissolution.....	- 139 -
3-3 Bilan.....	- 144 -
4 Influence de l'endommagement du solide.....	- 145 -
4-1 Irradiation du solide.....	- 145 -
4-2 Amorphisation de la surface.....	- 151 -
5 Influence de la présence de complexants et du pH.....	- 154 -
5-1 Données bibliographiques.....	- 154 -
5-2 Résultats obtenus sous irradiation.....	- 155 -
5-3 Bilan.....	- 160 -
6 Bilan de ces expériences en condition d'altération sous radiolyse.....	- 161 -
 Chapitre VI : Energies de liaison dans la zirconolite : approche par calculs ab-initio.....	 - 163 -
1 Généralités.....	- 164 -
1-1 Méthode de calcul.....	- 164 -
1-2 Introduction du potentiel chimique.....	- 164 -

2 Construction de la maille de zirconolite	- 167 -
2-1 Maille simple de zirconolite : construction et propriétés.....	- 167 -
2-2 Construction d'une zirconolite dopée au néodyme	- 174 -
3 Création de défauts dans la zirconolite.....	- 175 -
3-1 Nature des défauts envisagés.....	- 175 -
3-2 Défauts atomiques non chargés	- 176 -
3-3 Défauts ioniques (i.e. de type atome chargé).....	- 179 -
3-4 Défauts de type oxyde	- 180 -
4 Bilan de cette étude.....	- 181 -
 Conclusion générale	 - 183 -
 Annexe A : Accélérateurs et implantation ionique.....	 - 187 -
1 L'implantation ionique.....	- 188 -
2 Principe de fonctionnement d'un accélérateur Van de Graaf	- 191 -
3 Principe de fonctionnement d'un cyclotron	- 192 -
 Annexe B : Analyses physico-chimiques et structurales	 - 193 -
1 Analyses de la solution.....	- 194 -
1-1 Analyse élémentaire par ICP-MS	- 194 -
1-2 Analyse des anions par chromatographie ionique	- 195 -
1-3 Analyse de H ₂ O ₂ par la méthode de Ghormley	- 196 -
2 Analyses du solide	- 198 -
2-1 Techniques microscopiques.....	- 198 -
2-2 Techniques spectroscopiques	- 202 -
2-3 Diffraction des rayons X	- 207 -
2-4 Résonance paramagnétique électronique.....	- 208 -
 Annexe C : Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	 - 213 -
1 Chimie quantique élémentaire.....	- 214 -
1-1 Généralités.....	- 214 -
1-2 Résolution de l'équation de Schrödinger.....	- 214 -
2 Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	- 215 -
3 Approximations usuelles	- 217 -
3-1 Approximation de la densité locale (LDA)	- 217 -
3-2 Approximation du gradient généralisé	- 217 -
 Références bibliographiques.....	 - 219 -

Liste des figures

CHAPITRE I

FIGURE I-1 : SCHEMA DE COMPOSITION DU COMBUSTIBLE, EXTRAIT DU JOURNAL DE SACLAY N°15 [SACLAY, 2001].....	- 17 -
FIGURE I-2 : SCHEMA SIMPLIFIE DU PRINCIPE DU PROCEDE PUREX (D'APRES [BOULLIS, 2005]).	- 18 -
FIGURE I-3 : DESCRIPTION DU PROJET DE STOCKAGE DES DECHETS EN PROFONDEUR (FIGURE EXTRAITE DE [COGEMA]).....	- 22 -
FIGURE I-4 : PHASES SCHEMATISEES DE L'EVOLUTION TARDIVE DES COLIS DE DECHETS EN CHAMP PROCHE DANS UN STOCKAGE EN FORMATION GEOLOGIQUE PROFONDE (D'APRES [SACLAY, 2001]).	- 23 -

CHAPITRE II

FIGURE II-1: STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA ZIRCONOLITE-2M DE FORMULE NOMINALE $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ [MAZZI, 1983]. CE SCHEMA A ETE OBTENU PAR LE LOGICIEL POWDER CELL [POWDER CELL].	- 31 -
FIGURE II-2 : SCHEMA DE SYNTHESE DE LA ZIRCONOLITE PAR FRITTAGE [CEA, 2001]	- 32 -
FIGURE II-3 : MICROSTRUCTURE DE LA CERAMIQUE ZIRCONOLITE $\text{Ca}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{ZrTi}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_7$ FRITTEE A 1400 °C PAR VOIE ALCOXYDE (GROSSISSEMENT $\times 2000$) [CEA 2001].	- 33 -
FIGURE II-4 : PSEUDO-DIAGRAMME DE PHASE DU SYSTEME $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2+\text{CaTiO}_3$ [XU, 1999].	- 33 -
FIGURE II-5: SOLUBILITE DES HYDROXYDES DES DIFFERENTS ELEMENTS CONSTITUTIFS DE LA ZIRCONOLITE : Ca^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} ET Nd^{3+} . DES BARRES D'ERREURS SONT INDIQUEES POUR LES ELEMENTS LES PLUS INSOLUBLES SUR UNE LARGE PLAGE DE PH (ZONE GRISE POUR LE ZIRCONIUM ET ZONE EN POINTILLES POUR LE TITANE). POUR LA SOLUBILITE DU CALCIUM, LE CALCUL NE TIEN PAS COMPTE DE LA PRESSION PARTIELLE DE CO_2 DISSOUTE DANS L'EAU ET POUVANT SE COMPLEXER AVEC LE CALCIUM.....	- 41 -
FIGURE II-6: EVOLUTION DE LA PERTE DE MASSE NORMALISEE D'UN ELEMENT DANS UN MATERIAU PEU SOLUBLE EN FONCTION DE LA DUREE DE LIXIVIATION [CLAVIER, 2004].....	- 43 -
FIGURE II-7 : CHAMPS DE PREDOMINANCE DES COMPLEXES FLUORURES ET HYDROXYDES DE L'ALUMINIUM DANS UN DIAGRAMME $\text{LOG}[F] = F(\text{pH})$ (D'APRES [MICHARD, 1989]).....	- 46 -
FIGURE II-8 : EVOLUTION DE LA SOLUBILITE DU NEODYME EN FONCTION DU PH, A 25 °C ET A 200 °C [LETURCQ, 1998].....	- 47 -
FIGURE II-9 : EVOLUTION DE LA PERTE D'ENERGIE ELECTRONIQUE ET DE LA PERTE D'ENERGIE NUCLEAIRE EN FONCTION DE LA PROFONDEUR DE PENETRATION DU RAYONNEMENT DANS L'EAU, POUR DES PARTICULES ALPHAS DE 5 MeV. IL S'AGIT D'UNE SIMULATION EFFECTUEE A L'AIDE DU LOGICIEL SRIM [ZIEGLER, 1985].	- 49 -
FIGURE II-10 : EVOLUTION DU TEL DANS L'EAU LIQUIDE EN FONCTION DE L'ENERGIE POUR DES PARTICULES ALPHA (POINTILLES) ET DES PROTONS (TIRETES). CES COURBES ONT ETE OBTENUES A L'AIDE DU LOGICIEL SRIM [ZIEGLER, 1985].	- 51 -
FIGURE II-11 : EVOLUTION DES RENDEMENTS RADIOLYTIQUES EN MOLECULES/100eV EN FONCTION DU TEL (EN $\text{eV}/\text{\AA}$) [ALLEN, 1961].	- 56 -
FIGURE II-12 : EVOLUTION DES RENDEMENTS RADIOLYTIQUES (EN MOLECULES/100eV) EN FONCTION DU PH [HAYON, 1968].....	- 56 -
FIGURE II-13 : VARIATION DES RENDEMENTS RADIOLYTIQUES MOLECULAIRES (RRM) EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR DE L'EAU NEUTRE IRRADIEE AVEC DES RAYONS γ DU ^{60}Co OU DES ELECTRONS [FERRADINI, 1999]	- 58 -

CHAPITRE III

FIGURE III-1 : DESCRIPTION SCHEMATIQUE DU PROTOCOLE EXPERIMENTAL MIS EN PLACE POUR ETUDIER LES EFFETS DE LA RADIOLYSE DE L'EAU SUR LA DURABILITE CHIMIQUE DE LA ZIRCONOLITE.	- 62 -
FIGURE III-2 : SIMULATION D'UNE IMPLANTATION DE BISMUTH A 800 keV A L'AIDE DU LOGICIEL SRIM [ZIEGLER, 1985]. LA FIGURE DE GAUCHE REPRESENT LE PROFIL D'IMPLANTATION EN (ATOMES IMPLANTES / \AA / ION INCIDENT). CETTE UNITE DE CONCENTRATION NE DEPEND PAS DE LA DOSE D'IMPLANTATION.	- 66 -
FIGURE III-3 : PROFIL DE REPARTITION D'IONS Bi^{3+} IMPLANTES A 800 keV ET A UNE DOSE DE $10^{16} \text{ AT.CM}^{-2}$, OBTENU D'APRES LA SIMULATION SRIM (FIGURE III-2 A GAUCHE) A L'AIDE DE LA RELATION (III-1).	- 68 -
FIGURE III-4 : SCHEMA DE LA VOIE DE FAISCEAU EXTRAITE INSTALLEE AUPRES DE L'ACCELERATEUR VAN DE GRAAF DE L'IPNL.	- 70 -
FIGURE III-5 : EVOLUTION DU TEL EN FONCTION DU PARCOURS DES PROTONS DANS L'EAU. CETTE FIGURE A ETE OBTENUE A L'AIDE DU LOGICIEL SRIM [ZIEGLER, 1985]. NOTONS QUE LE PARCOURS MAXIMUM DES PROTONS EST DE 172 μM ET QUE 3 % DES PARTICULES PRESENTENT UN PARCOURS SUPERIEUR OU EGAL A 170 μM	- 71 -

FIGURE III-6 : SCHEMA DE LA CELLULE D'IRRADIATION EN LAITON. POUR PLUS DE CLARTE, LES CALES EN TEFLON, SITUEES DANS LA LAME D'EAU ENTRE LE HAVAR ET LA SURFACE DE LA ZIRCONOLITE, NE SONT PAS REPRESENTEES.....	- 73 -
FIGURE III-7 : PHOTO REPRESENTANT L'ENSEMBLE DU DISPOSITIF D'IRRADIATION MIS EN PLACE A L'IPNL. CE DISPOSITIF COMPREND LA CELLULE D'IRRADIATION DE L'EAU EN LAITON DORE, UNE CIRCULATION FERMEE D'EAU DONT LE PARCOURS EST RETRACE AVEC LES FLECHES ROUGES, UNE BOUTEILLE RESERVOIR AINSI QU'UNE POMPE PERISTALTIQUE.	- 74 -
FIGURE III-8 : SCHEMA ET DIMENSIONS D'UNE GRILLE MICRO-PERFOREE.....	- 75 -
FIGURE III-9 : SCHEMA DU THERMOCOUPLE UTILISE.	- 77 -
FIGURE III-10 : FACE INTERNE DE LA PIECE DE LAITON DE LA CELLULE D'IRRADIATION.	- 78 -
FIGURE III-11 : MODELISATION THERMIQUE DE LA CELLULE AVEC LES CONDITIONS AUX LIMITES IMPOSEES (IMAGE OBTENUE AVEC LE LOGICIEL HEAT2).....	- 79 -
FIGURE III-12 : PHOTO REPRESENTANT L'ENSEMBLE DU DISPOSITIF D'IRRADIATION EQUIPE DU SYSTEME DE CHAUFFAGE (BANDE CHAUFFANTE, BAIN THERMOSTATE) ET DU THERMOCOUPLE POUR LA MESURE DE LA TEMPERATURE.	- 79 -
FIGURE III-13 : SCHEMA DE LA VOIE DE FAISCEAU EXTRAIT UTILISEE AU CERI.	- 84 -
FIGURE III-14 : EVOLUTION DU TEL EN FONCTION DE LA PROFONDEUR D'EAU TRAVERSEE POUR UNE ENERGIE INCIDENTE DU FAISCEAU D'ALPHAS DE 1,5 MeV (EN ROUGE) ET 7,5 MeV (EN NOIR). CES PROFILS ONT ETE OBTENUS A L'AIDE DU LOGICIEL SRIM [ZIEGLER, 1985].	- 85 -
FIGURE III-15 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL AU CERI.....	- 86 -
FIGURE III-16 : PHOTO DE LA CELLULE D'IRRADIATION DU CERI (CYLINDRE BLANC) INSTALLEE SUR LA VOIE DE FAISCEAU EXTRAIT.	- 87 -
FIGURE III-17 : SCHEMA PRESENTANT LE DEROULEMENT CHRONOLOGIQUE D'UNE EXPERIENCE REALISEE A L'IPNL.	- 90 -
FIGURE III-18 : SCHEMA PRESENTANT LE DEROULEMENT CHRONOLOGIQUE D'UNE EXPERIENCE REALISEE AU CERI.	- 92 -

CHAPITRE IV

FIGURE IV-1 : EVOLUTION DE LA VITESSE D'ALTERATION INITIALE V_0 ET DE LA VITESSE EN CONDITION DE SATURATION $V(t)$ ENTRE 50°C ET 200°C, POUR UNE ZIRCONOLITE FRITTEE, CALCULEE A PARTIR DES RELACHEMENTS EN CA. COMPARAISON AVEC L'EVOLUTION DES VITESSES INITIALES POUR LE VERRE NUCLEAIRE SON68 ET DES ZIRCONOLITES NATURELLES PROVENANT DU SRI-LANKA (D'APRES [GUY, 2002] ET [FILLET, 2004]).....	- 99 -
FIGURE IV-2 : ALTERATION A 90 °C DE LA ZIRCONOLITE FRITTEE DANS L'EAU INITIALEMENT PURE ET A FORT RAPPORT S/V ($S/V = 287 \text{ cm}^{-1}$). LE MODE OPERATOIRE SUIT LA NORME AMERICAINE MCC-3 QUI IMPLIQUE UN MODE DE LIXIVIATION STATIQUE, DE LONGUE DUREE SUR POUDRES (D'APRES [CEA, 2001]).	- 100 -
FIGURE IV-3 : ALTERATION A 150 °C DE LA ZIRCONOLITE FRITTEE SOUS FORME DE PASTILLE, DANS L'EAU INITIALEMENT PURE, A $S/V = 0,1 \text{ cm}^{-1}$. LE MODE OPERATOIRE UTILISE SUIT LA NORME MCC-2, QUI EST LA MEME QUE MMC3 MAIS SUR MONOLITHES (D'APRES [LETURCQ, 2005]).	- 100 -
FIGURE IV-4 : IMAGES MET D'UNE ZIRCONOLITE VIERGE (A) ET D'UNE ZIRCONOLITE LIXIVIEE (B) METTANT EN EVIDENCE UNE COUCHE ALTEREE APPAUVRIE EN Ca ET Ti (D'APRES [LETURCQ, 2005]).....	- 101 -
FIGURE IV-5 : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION DANS LES SOLUTIONS DE CONTACT AVANT ET APRES ULTRAFILTRATION POUR CHAQUE ELEMENT CONSTITUTIF DE LA ZIRCONOLITE, EN FONCTION DE LA DUREE DE LIXIVIATION, A 20 °C. LES ZONES EN POINTILLES, COLOREES RESPECTIVEMENT EN VERT ET ROSE, REPRESENTENT LES LIMITES DE SOLUBILITE DES HYDROXYDES DE TITANE [KNAUSS, 2001] ET DE ZIRCONIUM [BROWN, 2005].	- 103 -
FIGURE IV-6 : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION POUR CHAQUE ELEMENT EN FONCTION DE LA DUREE DE LIXIVIATION, A 20 °C ET A 50 °C, AVANT ET APRES ULTRAFILTRATION. LES ZONES EN POINTILLES, COLOREES RESPECTIVEMENT EN VERT ET ROSE, REPRESENTENT LES LIMITES DE SOLUBILITE DES HYDROXYDES DE TITANE [KNAUSS, 2001] ET DE ZIRCONIUM [BROWN, 2005].	- 104 -
FIGURE IV-7 : EVOLUTION DES PERTES DE MASSE NORMALISEES POUR CHAQUE ELEMENT CALCULEES A PARTIR DES TENEURS MEASUREES DANS LES SOLUTIONS DE CONTACT FILTRES, A 20 ET A 50 °C.....	- 105 -
FIGURE IV-8 : SPECTRES INFRAROUGE OBTENUS SUR UNE ZIRCONOLITE VIERGE (GRIS) ET UNE ZIRCONOLITE LIXIVIEE A 20 °C PENDANT 7 HEURES (NOIR).....	- 106 -
FIGURE IV-9 : SPECTRES XPS D'UN ECHANTILLON DE ZIRCONOLITE VIERGE (NOIR) ET D'UN ECHANTILLON DE ZIRCONOLITE LIXIVIE DANS L'EAU INITIALEMENT PURE PENDANT 7 HEURES A 20 °C (GRIS).	- 107 -
FIGURE IV-10 : SCHEMA REPRESENTANT L'EVOLUTION DE LA SURFACE DE LA ZIRCONOLITE AVANT ET APRES LIXIVIATION. COMPARAISON AVEC L'EPAISSEUR ANALYSEE PAR XPS.	- 108 -

FIGURE IV-11 : IMAGES ESEM OBTENUES SUR UNE CIBLE VIERGE (FIGURE A) ET SUR UNE CIBLE LIXIVIEE PENDANT 7 HEURES A 20 °C (FIGURE B). CES FIGURES ONT ETE OBTENUES PAR DETECTION DES ELECTRONS SECONDAIRES (MODE GSE), AVEC UN GROSSISSEMENT DE 6470. DES TRAITS TIRETES PERMETTENT DE VISUALISER LA DELIMITATION ENTRE LES GRAINS ORIENTES DE FAÇON DIFFERENTE (CONTRASTE DE GRIS DIFFERENT).....	- 109 -
FIGURE IV-12 : IMAGES EN AFM DE LA SURFACE D'UNE ZIRCONOLITE VIERGE (A) ET D'UNE ZIRCONOLITE LIXIVIEE DURANT 7 HEURES A 20 °C (B).	- 109 -
FIGURE IV-13 : ZIRCONOLITES DOPEES AU Nd, LIXIVIEES EN MODE SOXHLET, A 100 °C, DANS L'EAU INITIALEMENT PURE, AVANT ET APRES AVOIR ETE IRRADIEES PAR DES IONS LOURDS. LES PERTES DE MASSE NORMALISEES EN Ca (NOTEES NL(Ca)) SONT EN ROUGE POUR LA ZIRCONOLITE SAINTE (PRISTINE ZIRCONOLITE), EN BLEU APRES IRRADIATION AUX IONS Pb (DOSE = 3×10^{14} IONS.CM ⁻²) ET EN JAUNE APRES IRRADIATION AUX IONS Pb (DOSE = 2×10^{16} IONS.CM ⁻²). FIGURE EXTRAITE DE [FILLET, 2004].	- 113 -
FIGURE IV-14 : EVOLUTION DES RELACHEMENTS ELEMENTAIRES DANS LES SOLUTIONS FILTRES EN FONCTION DE LA DUREE DE LIXIVIATION, A 20 °C. LES CARRES REPRESENTENT LES RELACHEMENTS OBSERVES POUR LES CIBLES DE ZIRCONOLITE SAINES. LES LOSANGES REPRESENTENT LES RESULTATS OBTENUS RESPECTIVEMENT POUR DES CIBLES DE ZIRCONOLITE AMORPHISEES EN SURFACE. LES ZONES EN POINTILLES, COLOREES RESPECTIVEMENT EN VERT ET ROSE, REPRESENTENT LES LIMITES DE SOLUBILITE DES HYDROXYDES DE TITANE [KNAUSS, 2001] ET DE ZIRCONIUM [BROWN, 2005].	- 114 -

CHAPITRE V

FIGURE V-1 : EVOLUTION, EN REPRESENTATION LOG-LOG, DES CONCENTRATIONS DANS LES SOLUTIONS IRRADIEES EN FONCTION DES CONCENTRATIONS DANS LES SOLUTIONS DE CONTACT FILTRES, POUR CHAQUE ELEMENT CONSTITUTIF DE LA ZIRCONOLITE, A 20 °C (TRIANGLES) ET A 50 °C (CARRES). POUR LES SOLUTIONS DE CONTACT, LA CONCENTRATION PRISE EN COMPTE POUR CHAQUE ELEMENT EST LA MOYENNE DES CONCENTRATIONS MEASUREES LORS DE CHAQUE EXPERIENCE DE REFERENCE. DANS CE CAS L'ERREUR EST L'ECART A LA MOYENNE. L'ERREUR EN ORDONNEE EST L'ERREUR SUR LA MESURE ICP-MS, SOIT ± 25 %. ...	- 118 -
FIGURE V-2 : EVOLUTION, EN REPRESENTATION LOG-LOG, DES CONCENTRATIONS DANS LES SOLUTIONS IRRADIEES EN FONCTION DES CONCENTRATIONS DANS LES SOLUTIONS DE CONTACT FILTRES, POUR CHAQUE ELEMENT CONSTITUTIF DE LA ZIRCONOLITE. LES LOSANGES REPRESENTENT LES RESULTATS OBTENUS DANS LE CAS OU LA RADIOLYSE DE L'EAU EST COUPLEE A L'IRRADIATION DU SOLIDE. POUR CES POINTS, L'ERREUR INDIQUEE, QUI EST DE ± 25 %, PROVIENT DE L'ERREUR SUR LA MESURE ICP-MS. ILS SONT COMPARES AUX RESULTATS DECRIITS PRECEDEMMENT DANS LA FIGURE V-1.	- 119 -
FIGURE V-3 : TENEURS ELEMENTAIRES TOTALES RELACHEES (EN ECHELLE LOG) EN CONDITION RADIOLYTIQUE EN FONCTION DE L'ENERGIE DEPOSEE POUR LES EXPERIENCES REALISEES A 20 °C (A), A 50 °C (B), AINSI QUE POUR LES EXPERIENCES COUPLANT RADIOLYSE DE L'EAU ET IRRADIATION DU SOLIDE (C). LES ZONES EN POINTILLES VERTE ET ROSE REPRESENTENT LES LIMITES DE SOLUBILITE DES HYDROXYDES DE TITANE ET DE ZIRCONIUM. LES LIGNES TIRETEES REPRESENTENT L'AJUSTEMENT LINEAIRE DES POINTS EXPERIMENTAUX. LES LIGNES EN TRAIT PLEIN ONT ETE AJOUTEES A TITRE INDICATIF.	- 122 -
FIGURE V-4 : ZOOM SUR LES TENEURS ELEMENTAIRES TOTALES RELACHEES EN CONDITION RADIOLYTIQUE EN FONCTION DE L'ENERGIE DEPOSEE LORS DU REGIME CINETIQUE POUR LES EXPERIENCES REALISEES A 20 °C (A), A 50 °C (B), AINSI QUE POUR LES EXPERIENCES COUPLANT RADIOLYSE DE L'EAU ET IRRADIATION DU SOLIDE (C). LES LIGNES TIRETEES REPRESENTENT L'AJUSTEMENT LINEAIRE DES POINTS EXPERIMENTAUX.....	- 124 -
FIGURE V-5 : QUANTITES CALCULEES ET EXPERIMENTALES DU H ₂ O ₂ RADIOLYTIQUE FORME AU COURS DE L'IRRADIATION EN FONCTION DE L'ENERGIE TOTALE DEPOSEE DANS LA SOLUTION PAR LES PROTONS, POUR LES EXPERIENCES REALISEES A 20 °C (TRIANGLES NOIRS) ET A 50 °C (CARRES GRIS), ET PAR LES PARTICULES ALPHAS POUR LES EXPERIENCES COUPLANT RADIOLYSE DE L'EAU ET IRRADIATION DU SOLIDE (RONDS BLANCS). LES DROITES EN TRAIT PLEIN ET EN TIRETES REPRESENTENT LA QUANTITE DE H ₂ O ₂ CONTINUELLEMENT FORMEE DURANT L'IRRADIATION ET CALCULEE A PARTIR DES RENDEMENTS RADIOLYTIQUES PRIMAIRES. LES COURBES GRISES ET NOIRES REPRESENTENT LES AJUSTEMENTS DES POINTS EXPERIMENTAUX A 50 °C ET A 20 °C SUIVANT UNE LOI EXPONENTIELLE. LA ZONE TRIANGULAIRE GRISE ET LES DROITES EN POINTILLES REPRESENTENT RESPECTIVEMENT L'EVOLUTION GLOBALE DE LA QUANTITE DE H ₂ O ₂ FORME EN FONCTION DE L'ENERGIE DEPOSEE LORSQU'IL Y A IRRADIATION DU SOLIDE ET L'AJUSTEMENT DES POINTS EXPERIMENTAUX OBTENUS POUR UNE EPAISSEUR DONNEE DE ZIRCONOLITE TRAVERSEE PAR LE FAISCEAU DE PARTICULES.....	- 127 -

FIGURE V-6 : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN H_2O_2 EN FONCTION DU TEMPS A 20 °C (LOSANGES NOIRS) ET A 65 °C (TRIANGLES GRIS). LES POINTS EXPERIMENTAUX OBTENUS A 20 °C ONT ETE AJUSTES PAR REGRESSION LINEAIRE (LIGNE NOIRE). A 65 °C, LES POINTS EXPERIMENTAUX ONT ETE AJUSTES AUX TEMPS COURTS (INFERIEUR A 12H) PAR REGRESSION LINEAIRE (LIGNE GRISE) ET AUX TEMPS LONGS PAR UNE LOI EXPONENTIELLE (TIRETES GRIS).	- 129 -
FIGURE V-7 : SCHEMA ILLUSTRANT LE PROTOCOLE EXPERIMENTAL UTILISE POUR MESURER L'EVOLUTION DE LA QUANTITE DE H_2O_2 AU COURS DU TEMPS, A 25 °C ET A 50 °C, EN PRESENCE OU NON DE ZIRCONOLITE. LE RAPPORT S/V EST EGAL A 0,08 cm^{-1}	- 130 -
FIGURE V-8 : EVOLUTION DE LA QUANTITE DE H_2O_2 EN FONCTION DU TEMPS, EN PRESENCE DE ZIRCONOLITE, A 20 °C (LOSANGES GRIS) ET A 50 °C (TRIANGLES BLANC). CES VALEURS SONT COMPAREES A L'EVOLUTION DE LA QUANTITE DE H_2O_2 AU COURS DU TEMPS (REGRESSIONS LINEAIRES) EN L'ABSENCE DE ZIRCONOLITE. .	- 131 -
FIGURE V-9 : CONCENTRATIONS DANS LES SOLUTIONS IRRADIEES FILTRES (CARRES) ET ULTRAFILTRES (TRIANGLES), EN TERMES DE PERTE DE MASSE NORMALISEE (PMN), EN FONCTION DE L'ENERGIE DEPOSEE. LES GRAPHES A ET B REPRESENTENT LES RESULTATS OBTENUS A 20 ET 50 °C LORSQU'IL N'Y A PAS IRRADIATION DU SOLIDE. LE GRAPHE C REPRESENT LES RESULTATS OBTENUS EN COUPLANT RADIOLYSE DE L'EAU ET IRRADIATION DU SOLIDE.	- 138 -
FIGURE V-10 : IMAGES ESEM OBTENUES SUR UNE CIBLE VIERGE (FIGURE A) ET SUR UNE CIBLE IRRADIEE (FIGURES B) PENDANT 6 HEURES ($E_{DEPOSEE} = (608 \pm 43) J$) A 50 °C. CES FIGURES ONT ETE OBTENUES PAR DETECTION DES ELECTRONS SECONDAIRES (MODE GSE), AVEC UN GROSSISSEMENT DE 2426.	- 139 -
FIGURE V-11 : IMAGES EN AFM DE LA SURFACE D'UNE ZIRCONOLITE AYANT SUBI UNE LIXIVIATION SOUS RADIOLYSE PENDANT 12 HEURES, A 50 °C (IMAGE B) ET A 20 °C (IMAGE D). LES IMAGES A ET C SONT LES SURFACES VIERGES CORRESPONDANT RESPECTIVEMENT A B ET D. LES IMAGES A ET B ONT ETE REALISEES EN MODE CONTACT TANDIS QUE LES IMAGES C ET D ONT ETE REALISEES EN MODE NON CONTACT.	- 140 -
FIGURE V-12 : IMAGES ESEM OBTENUES SUR UNE CIBLE VIERGE (FIGURE A) ET SUR UNE CIBLE IRRADIEE (FIGURES B ET C). LES FIGURES A ET B ONT ETE OBTENUS PAR DETECTION DES ELECTRONS SECONDAIRES (MODE GSE) ET L'IMAGE C A ETE OBTENUE PAR DETECTION DES ELECTRONS RETRODIFFUSES (MODE BSE).	- 141 -
FIGURE V-13 : IMAGES EN AFM DE LA SURFACE D'UNE ZIRCONOLITE AYANT SUBI UNE LIXIVIATION SOUS RADIOLYSE COUPLEE A L'IRRADIATION DU SOLIDE ($E_{DEPOSEE} = (864 \pm 100) J$). CES IMAGES ONT ETE REALISEES EN MODE NON CONTACT. EN A, LA ZONE INSEREE DANS LES JOINTS, DONC VIERGE ; EN B (I ET II), LA ZONE LIXIVIEE MAIS PAS IRRADIEE ET EN C, LA ZONE LIXIVIEE ET IRRADIEE.	- 142 -
FIGURE V-14 : PROFIL D'EVOLUTION DU TEL DANS LE SOLIDE ZIRCONOLITE ET DANS L'EAU. CETTE SIMULATION A ETE OBTENUE A L'AIDE DU LOGICIEL SRIM [ZIEGLER, 1985], POUR UNE ZIRCONOLITE DE 420 μm D'EPaisseur ET DES PARTICULES ALPHAS DE 41,8 MeV.	- 145 -
FIGURE V-15 : DIFFRACTOGRAMMES OBTENUS SUR LA RAIE $K\alpha 1$ DU CUIVRE (1,54 Å). LES SPECTRES EXPERIMENTAUX OBTENUS SUR UNE ZIRCONOLITE FRITTEE VIERGE ET SUR UNE ZIRCONOLITE IRRADIEE PENDANT 4 HEURES ($E_{DEPOSEE} = 865 J$) SONT REPRESENTES EN GRIS ET EN ROUGE RESPECTIVEMENT. LE SPECTRE THEORIQUE OBTENU A L'AIDE DU LOGICIEL POWDER CELL EST REPRESENTES EN NOIR.	- 146 -
FIGURE V-16 : SPECTRES RAMAN DE DIFFERENTES ZONES D'UNE ZIRCONOLITE VIERGE (EN GRIS) ET D'UNE ZIRCONOLITE IRRADIEE ($E_{DEPOSEE} = 960 J$). LES FREQUENCES DES RAIES RAMAN, EXPRIMEES EN cm^{-1} , SONT RAPPORTEES A LA RAIE EXCITATRICE PRISE COMME ORIGINE (ONDE MONOCHROMATIQUE VERTE DONT LA FREQUENCE VAUT 514 nm).	- 147 -
FIGURE V-17 : SPECTRES RPE OBTENUS SUR UNE CIBLE VIERGE (BLEU) ET SUR DES CIBLES IRRADIEES AVEC UNE ENERGIE DEPOSEE DE 960 J (JAUNE) ET DE 1760 J (ROSE), A UNE PUISSANCE HYPERFREQUENCE DE 200 mW. L'ENCART EST UN ZOOM DE LA COURBE ROSE ENTRE 3200 ET 3600 GAUSS.	- 148 -
FIGURE V-18 : EVOLUTION DE LA TENEUR TOTALE RELACHEE AVANT ET APRES ULTRAFILTRATION, EN TERMES DE PERTE DE MASSE NORMALISEE, EN FONCTION DE L'ENERGIE DEPOSEE, POUR DES IRRADIATIONS EFFECTUEES A 20 °C. LES RESULTATS OBTENUS SUR CIBLES AMORPHES SONT COMPARES A CEUX OBTENUS SUR CIBLES SAINES : SUR LE GRAPHE A., LORSQU'IL Y A UNIQUEMENT RADIOLYSE DE L'EAU, ET SUR LE GRAPHE B., LORSQUE L'IRRADIATION DU SOLIDE EST COUPLEE A LA RADIOLYSE DE L'EAU.	- 152 -
FIGURE V-19 : QUANTITES DE H_2O_2 RADIOLYTIQUE EXPERIMENTALES ET CALCULEES EN FONCTION DE L'ENERGIE TOTALE DEPOSEE DANS LA SOLUTION. LA DROITE EN TRAIT PLEIN REPRESENT LA QUANTITE DE H_2O_2 CONTINUELLEMENT FORMEE DURANT L'IRRADIATION ET CALCULEE A PARTIR DES RENDEMENTS RADIOLYTIQUES PRIMAIRES. LES DONNEES EXPERIMENTALES OBTENUES AU CERI ET A L'IPNL, A 20 °C, SONT REPRESENTES PAR DES LOSANGES GRIS ET DES TRIANGLES NOIRS RESPECTIVEMENT POUR LES CIBLES SAINES, ET PAR LES MEMES FIGURES EN BLANC POUR LES CIBLES AMORPHISEES.	- 153 -
FIGURE V-20 : EFFET DU pH SUR LES RELACHEMENTS EN Ca POUR LA ZIRCONOLITE (D'APRES [Mc GLINN, 1995]).	- 154 -

FIGURE V-21 : EVOLUTION, EN REPRESENTATION LOG-LOG, DES RELACHEMENTS ELEMENTAIRES APRES IRRADIATION EN PRESENCE DE FLUORURES (PH = 3,0) EN FONCTION DES RELACHEMENTS ELEMENTAIRES DANS LES SOLUTIONS DE CONTACT, DANS L'EAU PURE, POUR DES IRRADIATIONS COUPLANT RADIOLYSE DE L'EAU ET IRRADIATION DU SOLIDE.	156 -
FIGURE V-22 : EVOLUTION DE LA QUANTITE DE H ₂ O ₂ RADIOLYTIQUE FORME EN FONCTION DE L'ENERGIE DEPOSEE, POUR DES IRRADIATIONS EFFECTUEES DANS L'EAU INITIALEMENT PURE ET DANS DE L'EAU CONTENANT DES ESPECES CARBONEES ET FLUOREES.....	157 -
FIGURE V-23 : RELACHEMENTS ELEMENTAIRES (EXPRIMES EN TERMES DE PERTES DE MASSE NORMALISEE) AVANT (RONDS) ET APRES ULTRAFILTRATION (TRIANGLES), EN FONCTION DE L'ENERGIE DEPOSEE POUR DES IRRADIATIONS COUPLANT RADIOLYSE DE L'EAU ET IRRADIATION DU SOLIDE. LES TENEURS EN IONS F ⁻ SONT EGALEMENT REPRESENTES (CARRES NOIRS). LES TENEURS EN NEODYME APRES ULTRAFILTRATION NE SONT PAS REPRESENTES CAR ELLES SONT SYSTEMATIQUEMENT EN DESSOUS DES LIMITE DE DETECTION (I.E. < 10 ⁻³ G.M ⁻²). LES DROITES EN TRAIT PLEIN ET EN TIRETES REPRESENTENT LES AJUSTEMENTS REALISES RESPECTIVEMENT A PARTIR DES TENEURS EN FLUORURES ET DES TENEURS EN ELEMENTS RELACHES....	159 -
FIGURE V-24 : IMAGE ESEM EN MODE ENVIRONNEMENTAL (2 TORR D'EAU, 20kV) SUR UNE CIBLE VIERGE (IMAGE A) ET SUR LES CIBLES IRRADIEES EN PRESENCE DE FLUORURE. L'IMAGE B PROVIENT DE LA PARTIE DE LA ZIRCONOLITE EN CONTACT AVEC LE JOINT EN TEFLON IRRADIE ET L'IMAGE C PRESENTE L'ALLURE GLOBALE DE LA SURFACE CENTRALE IRRADIEE ET LIXIVIEE, POUR UNE CIBLE IRRADIEE 7 HEURES (DOSE DE 7,8.10 ¹⁵ AT.CM ⁻² ET ENERGIE DEPOSEE DE 2290 J). LES IMAGES D ET E PRESENTENT DES DEPOTS OBSERVES PONCTUELLEMENT SUR LA SURFACE IRRADIEE ET LIXIVIEE.	159 -

CHAPITRE VI

FIGURE VI-1 : MODELISATION MOLECULAIRE DE LA MAILLE DE ZIRCONOLITE AVANT (FIGURE A) ET APRES RELAXATION (FIGURE B), OBTENU A L'AIDE DU LOGICIEL XCRYSDEN. LE CALCIUM EST REPRESENTE EN BLEU, LE TITANE EN VERT, LE ZIRCONIUM EN GRIS ET L'OXYGENE EN ROUGE.	168 -
FIGURE VI-2 : DENSITES D'ETATS TOTALES (DOS) EN FONCTION DE L'ENERGIE POUR LA ZIRCONOLITE NON RELAXEE (EN GRIS) ET LA ZIRCONOLITE RELAXEE (EN NOIR). L'ENERGIE DE FERMI A ETE RAMENEE A ZERO..	172 -
FIGURE VI-3 : DENSITE D'ETAT PROJETEE SUR CHAQUE ATOME, EN FONCTION DE L'ENERGIE (AVEC L'ENERGIE DE FERMI RAMENEE A ZERO) POUR LA MATRICE RELAXEE.....	173 -
FIGURE VI-4 : MAILLE DE ZIRCONOLITE DOPEE OBTENUE PAR LE CALCUL DFT ET RECONSTRuite A L'AIDE DU LOGICIEL XCRYSDEN, AVEC Nd EN ROSE, AL EN ORANGE, CA EN BLEU, Ti EN VERT, Zr EN GRIS ET O EN ROUGE.	174 -
FIGURE VI-5 : EVOLUTION DE LA DENSITE ELECTRONIQUE DANS LA ZIRCONOLITE (MAILLE SIMPLE). DU ROUGE AU VERT, ON VA DES PLUS FORTES AUX PLUS FAIBLES DENSITES ELECTRONIQUES.....	176 -

ANNEXE A

FIGURE A-1 : PROFIL DE REPARTITION D'IONS Bi ³⁺ IMPLANTES A 800 KEV ET A UNE DOSE DE 10 ¹⁶ AT.CM ⁻² , OBTENU A L'AIDE DU LOGICIEL SRIM [ZIEGLER, 1985].	188 -
FIGURE A-2 : SCHEMA DE L'IMPLANTEUR-SEPARATEUR DE HAUTE ENERGIE DE L'IPN DE LYON.	190 -
FIGURE A-3 : SCHEMA DE L'ACCELERATEUR DE TYPE VAN DE GRAAF 4 MV DE L'IPN DE LYON.	191 -
FIGURE A-4 : SCHEMA DU PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DU CYCLOTRON DU CERI.	192 -

ANNEXE B

FIGURE B-1 : SCHEMA REPRESENTANT LE PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UN ICP-MS.	195 -
FIGURE B-2 : SCHEMA REPRESENTANT LE PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE L'ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE IONIQUE.	196 -
FIGURE B-3 : PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UN SPECTROPHOTOMETRE UV-VISIBLE.	196 -
FIGURE B-4 : RAYONNEMENTS PRODUITS PAR LES ATOMES SOUS L'ACTION DU FAISCEAU D'ELECTRONS.	198 -
FIGURE B-5 : SCHEMA DE PRINCIPE DU FONCTIONNEMENT D'UN MICROSCOPE A FORCE ATOMIQUE.	201 -
FIGURE B-6 : SPECTRES EXPERIMENTAUX XPS OBTENUS SUR UN ECHANTILLON DE ZIRCONOLITE VIERGE, EN DIVERS POINTS DE LA SURFACE. LA TAILLE DU FAISCEAU EST LE L'ORDRE DE 200 μM.	205 -
FIGURE B-7 : SCHEMA DE L'APPAREILLAGE DES ANALYSES DE DIFFRACTION X.....	207 -
FIGURE B-8 : SCHEMA DECRIVANT LE PHENOMENE DE RESONANCE DANS LE CAS D'UN ELECTRON NON APPARIE. ...	209 -
FIGURE B-9 : SCHEMA ILLUSTRANT LE COUPLAGE HYPERFIN DANS LE CAS DE L'HYDROGENE. LA FLECHE EN POINTILLES DESIGNER LA VALEUR DE LA RESONANCE QU'ON S'ATTEND A OBSERVER SANS COUPLAGE HYPERFIN. LES FLECHES PLEINES INDIQUENT LES VALEURS POUR LESQUELLES UN SIGNAL EST EFFECTIVEMENT OBSERVE.	210 -

Liste des tableaux

CHAPITRE I

TABEAU I-1 : PLACE DES DECHETS RADIOACTIFS DANS L'ENSEMBLE DES DECHETS FRANÇAIS (TABLEAU EXTRAIT DE [SENAT]).	- 16 -
TABEAU I-2 : CARACTERISTIQUES DES PRINCIPAUX RADIONUCLEIDES A VIE LONGUE PRESENTS DANS UN COMBUSTIBLE USE UOX (UNE FOIS LE PLUTONIUM ET L'URANIUM EXTRAITS), INITIALEMENT ENRICHI A 4,35 % EN URANIUM 235, DECHARGE A UN TAUX DE COMBUSTION DE 60 GWJ/T. LES QUANTITES, EXPRIMEES EN GRAMMES PAR TONNE D'URANIUM INITIAL (G/TU _i), ET LES TENEURS ISOTOPIQUES SONT DONNEES APRES UNE DUREE DE 5 ANS DE REFROIDISSEMENT SUIVANT LE DECHARGEMENT DU COMBUSTIBLE (D'APRES [LECONTE, 2002] ET [BOULLIS, 2005]).	- 19 -
TABEAU I-3 : CLASSIFICATION DES DECHETS NUCLEAIRES (D'APRES [COGEMA] ET [CEA]).	- 20 -
TABEAU I-4 : CLASSIFICATION ET MODE DE GESTION A LONG TERME ACTUELLEMENT PRATIQUES OU ENVISAGES EN FRANCE SELON LES CATEGORIES DE DECHETS RADIOACTIFS ([ANDRA], [BOULLIS, 2005]). LA CORRESPONDANCE AVEC LA CLASSIFICATION DE TYPE A, B ET C A ETE INDIQUEE.	- 20 -

CHAPITRE II

TABEAU II-1: TABLEAU RECAPITULATIF DES DONNEES DE BASE SUR LES 3 STRUCTURES DE ZIRCONOLITES NATURELLES (DONNEES ISSUES DE [MAZZI, 1983] ET [GATEHOUSE 1981]). LA DURETE EST EXPRIMEE SUR UNE ECHELLE SANS UNITE, ALLANT JUSQU'A 10, QUI EST LA DURETE DU DIAMANT.	- 30 -
TABEAU II-2 : VALEURS DU TEL DANS L'EAU POUR DIFFERENTES PARTICULES IONISANTES ET DIFFERENTES ENERGIES, CALCULEES A L'AIDE DU LOGICIEL SRIM [ZIEGLER, 1985].	- 50 -
TABEAU II-3 : EVOLUTION DES RENDEMENTS PRIMAIRES EN MOLECULES/100eV, D'APRES [FRONGILLO, 1998] ...	- 55 -
TABEAU II-4 : POTENTIELS D'OXYDOREDUCTION DES COUPLES DE L'OXYGENE, EXPRIMES EN VOLTS, PAR RAPPORT AU POTENTIEL STANDARD DE L'ELECTRODE A HYDROGENE [FERRADINI, 1999].	- 57 -

CHAPITRE III

TABEAU III-1 : DESCRIPTION DES DIFFERENTES ETAPES DU PROTOCOLE MIS EN PLACE POUR LE REPOLISSAGE DES ECHANTILLONS DE ZIRCONOLITE.	- 64 -
TABEAU III-2 : MESURES DE DEFORMATION DE LA GRILLE MICRO-PERFOREE PAR INTERFEROMETRIE LASER..	- 75 -
TABEAU III-3 : RESULTATS OBTENUS POUR DEUX TECHNIQUES DE MESURE DE LA TRANSPARENCE DES GRILLES MICRO-PERFOREES.	- 76 -
TABEAU III-4 : CALCUL DU FLUX DE PARTICULES POUR UN COLIS DE ZIRCONOLITE CHARGEE A 10 % EN OXYDE DE Np ²³⁷ , Am ²⁴³ ET Cm ²⁴⁵ .	- 82 -
TABEAU III-5 : PRINCIPALES ESPECES ANIONIQUES PRESENTES EN SOLUTION APRES IRRADIATION DE PIECES EN TEFLON, AINSI QUE LEUR TENEUR MOYENNE RESPECTIVE APRES 6/7 HEURES D'IRRADIATION. CES TENEURS SONT PROPORTIONNELLES A LA DUREE DE L'IRRADIATION : ELLES VARIENT RESPECTIVEMENT D'ENVIRON UN ORDRE DE GRANDEUR SI ON CONSIDERE UNE IRRADIATION DE 2 HEURES OU UNE IRRADIATION DE 6/7 HEURES.	- 92 -

CHAPITRE IV

TABEAU IV-1 : POURCENTAGES ATOMIQUES CALCULES PAR DECONVOLUTION DES SIGNAUX CORRESPONDANTS A O, Ti, Zr, Ca ET AL (APPAREIL PHI QUANTERA SXM), POUR LA CIBLE VIERGE (EN SURFACE ET EN PROFONDEUR) ET LA CIBLE LIXIVIEE DANS L'EAU INITIALEMENT PURE PENDANT 7 HEURES A 20 °C. LA PRECISION SUR L'ANALYSE QUANTITATIVE EST DE 2 A 5 % SELON LA TENEUR, AVEC UNE JUSTESSE DE 20 %. L'ERREUR ANNONCEE DANS LE TABLEAU CORRESPOND A UNE ERREUR DE 2 % POUR L'OXYGENE ET UNE ERREUR DE 5 % SUR LA PRECISION DE LA MESURE POUR LES AUTRES ELEMENTS. CES DONNEES SONT COMPAREES A LA CONCENTRATION THEORIQUEMENT ATTENDUE D'APRES LA FORMULE BRUTE DE LA ZIRCONOLITE (Ca _{0,8} Nd _{0,2} ZrTi _{1,8} Al _{0,2} O ₇).	- 108 -
TABEAU IV-2 : CALCUL DU NOMBRE D'ALPHAS EMIS AU BOUT DE 50 ET 100 ANS PAR GRAMME DE ZIRCONOLITE, POUR UNE ZIRCONOLITE CHARGEE A 10 % EN OXYDE D'ACTINIDES MINEURS.	- 111 -

CHAPITRE V

TABEAU V-1 : VITESSES DE DISSOLUTION A 20 ET A 50 °C, AVEC ET SANS IRRADIATION DU SOLIDE, OBTENUES PAR REGRESSION LINEAIRE DES POINTS EXPERIMENTAUX. CES VITESSES SONT EXPRIMEES EN MOL.L ⁻¹ .J ⁻¹ , MOL.L ⁻¹ .HEURE ⁻¹ ET EN G.M ⁻² .JOUR ⁻¹	- 123 -
TABEAU V-2 : DONNEES CONCERNANT LA SOLUBILITE DE H ₂ ET SON RENDEMENT RADIOLYTIQUE PRIMAIRE A 20 ET 50 °C. EVALUATION DE L'ENERGIE DEPOSEE NECESSAIRE POUR SATURER L'EAU EN H ₂	- 132 -
TABEAU V-3 : PROCESSUS ELEMENTAIRES INTERVENANT LORS DE LA RADIOLYSE DE L'EAU ET CONSIDERES DANS LE CADRE DES MODELES CINETIQUES ENVISAGES. LES VALEURS DE L'ENERGIE D'ACTIVATION AINSI QUE DES CONSTANTES CINETIQUES CORRESPONDANTES, A TEMPERATURE AMBIANTE ET A 50 °C, SONT EGALEMENT ANNONCEES ([TRUPIN, 2000], [BUXTON, 1988]).	- 133 -
TABEAU V-4 : TENEURS ELEMENTAIRES DANS LES FRACTIONS FILTRES ET ULTRAFILTRES POUR LES IRRADIATIONS EN MODE STATIQUE OU DYNAMIQUE. CES IRRADIATIONS CORRESPONDENT A UNE DOSE DE 1,02.10 ¹⁶ AT.CM ⁻² , A UNE ENERGIE DEPOSEE DE (866 ± 100) J ET A UNE DUREE D'IRRADIATION DE 4 HEURES.-	144 -
TABEAU V-5 : PARTICIPATION DE CHAQUE ELEMENT A LA FRACTION COLLOÏDALE CALCULEE D'APRES LES DIFFERENCES DE CONCENTRATION AVANT ET APRES ULTRAFILTRATION, POUR DES IRRADIATIONS AVEC DES PARTICULES ALPHAS ET DES PROTONS. CES RESULTATS SONT COMPARES AU NOMBRE D'IONS DE LA ZIRCONOLITE EJECTES PAR PULVERISATION LORS DU PASSAGE DU FAISCEAU, OBTENUS PAR SIMULATION, POUR UNE ENERGIE DE DEPLACEMENT DE 50 eV.	- 150 -
TABEAU V-6 : PRINCIPALES ESPECES ANIONIQUES PRESENTES EN SOLUTION APRES IRRADIATION DE PIECES EN TEFLON, AINSI QUE LEUR TENEUR MOYENNE RESPECTIVE APRES 6/7 HEURES D'IRRADIATION (E _{DEPOSEE} > 2000 J). CES TENEURS SONT PROPORTIONNELLES A LA DUREE DE L'IRRADIATION : ELLES VARIENT RESPECTIVEMENT D'ENVIRON UN ORDRE DE GRANDEUR SI ON CONSIDERE UNE IRRADIATION DE 2 HEURES (E _{DEPOSEE} = 600 J) OU UNE IRRADIATION DE 6/7 HEURES.	- 154 -
TABEAU V-7 : EVOLUTION DES RELACHEMENTS EN SOLUTION, POUR DES LIXIVIATIONS REALISEES DANS DES CONTENEURS EN TEFLON, DURANT 100 JOURS, A TEMPERATURE AMBIANTE, DANS L'EAU PURE ET DANS UNE SOLUTION DE NAF A 10 ⁻² MOL.L ⁻¹	- 157 -

CHAPITRE VI

TABEAU VI-1 : VALEURS DE POTENTIELS CHIMIQUES OBTENUES PAR CALCULS DFT POUR LES MAILLES METAL DU CALCIUM, DU TITANE ET DU ZIRCONIUM.....	- 169 -
TABEAU VI-2 : POTENTIELS DE CHIMIQUES ET D'ENTHALPIES DE FORMATIONS OBTENUS PAR CALCULS DFT POUR LES MAILLES OXYDE DE CALCIUM, DE TITANE ET DE ZIRCONIUM. LES ENTHALPIES DE FORMATION AINSI CALCULEES SONT COMPAREES AUX VALEURS EXPERIMENTALES [HANDBOOK, 2006].	- 170 -
TABEAU VI-3 : VALEURS DE POTENTIELS CHIMIQUES OBTENUES PAR CALCULS DFT POUR LES MAILLES METAL DE L'ALUMINIUM ET DU NEODYME.	- 175 -
TABEAU VI-4 : ENERGIE TOTALE CALCULEE POUR LES MATRICES LACUNAIRES, AVEC LACUNE ATOMIQUE. LES DISTANCES ENTRE LES ATOMES ENLEVES (Ca, Ti ET Zr) ET LEUR PLUS PROCHES VOISINS SONT EGALEMENT PRECISEES.....	- 176 -
TABEAU VI-5 : VALEURS DE POTENTIELS CHIMIQUES OBTENUES PAR CALCULS VASP POUR LE CALCIUM, LE TITANE ET LE ZIRCONIUM GAZEUX.....	- 177 -
TABEAU VI-6 : CALCUL DES ENERGIES DE FORMATION DES DEFAUTS ATOMIQUES POUR Ca, Zr ET LES DIFFERENTES POSITIONS DE Ti.....	- 177 -
TABEAU VI-7 : VALEURS D'ENERGIES TOTALES ET D'ENERGIES DE FORMATION DE DEFAUTS OBTENUES PAR CALCULS DFT POUR LA CREATION DE DEFAUTS ATOMIQUES DANS LA MAILLE DE ZIRCONOLITE DOPEE. -	178 -
TABEAU VI-8 : RESULTATS OBTENUS PAR VASP POUR LE CALCUL DE L'ENERGIE TOTALE DE MATRICES LACUNAIRES, AVEC LACUNES DE TYPE IONIQUE, ET POUR LE POTENTIEL CHIMIQUE DE REFERENCE DE TYPE « GAZ CHARGE ». OBTENTION DE L'ENERGIE DU CREATION DU DEFAUT IONIQUE.....	- 179 -
TABEAU VI-9 : RESULTATS OBTENUS PAR VASP POUR LE CALCUL DE L'ENERGIE TOTALE POUR LES MATRICES LACUNAIRES, AVEC LACUNE DE TYPE OXYDE. LES DISTANCES METAL – OXYGENE SONT RAPPELEES. OBTENTION DE L'ENERGIE DE FORMATION DU DEFAUT DE TYPE OXYDE.....	- 180 -

Résumé

La zirconolite est une des matrices envisagées pour le confinement des actinides mineurs dans le cadre du stockage des déchets en site géologique profond. En effet, la zirconolite (de formule générale : $\text{CaZr}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_7$ ($0.8 < x < 1.37$)) est capable d'incorporer des terres rares et des actinides par substitution dans les sites du calcium et du zirconium et, de plus, elle est connue pour sa très bonne durabilité chimique dans l'eau. Cependant, en condition de stockage, après plusieurs milliers d'années, il est possible que de l'eau arrive au contact du colis de déchets et soit radiolysée lors de la désintégration (de type α) des radionucléides. Au cours de cette thèse, nous avons donc étudié les effets de la radiolyse de l'eau, induite par des particules chargées (alphas ou protons), sur la dissolution d'une zirconolite synthétique, de formule $\text{Ca}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{ZrTi}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_7$, où Nd simule la présence des actinides trivalents et tétravalents.

Des irradiations ont été réalisées avec des faisceaux externes d'ions chargés selon deux géométries distinctes, pour lesquelles les doses étaient comprises entre 10^{15} et 10^{16} ions. cm^{-2} . Dans la première géométrie, le faisceau s'arrête dans l'eau avant d'atteindre la surface de la zirconolite. Dans la seconde géométrie, le faisceau traverse l'échantillon avant de s'arrêter de l'autre côté, dans l'eau, à l'interface zirconolite/eau. L'utilisation de ces deux configurations permet d'étudier l'influence respective de différents paramètres tels que l'irradiation du solide couplée à la radiolyse de l'eau, le transfert d'énergie linéique à l'interface zirconolite/eau ou l'énergie déposée dans l'eau.

Les irradiations ont été réalisées sur des zirconolites polycristallines (saines) et amorphisées, dans l'eau pure ou en présence d'ions complexants tels que F^- . La dissolution de l'échantillon a été évaluée via le relâchement des cations constitutifs. La production de H_2O_2 radiolytique a également été mesurée.

En condition radiolytique, nous avons montré un relâchement préférentiel en Ti, Nd et Zr : les quantités relâchées sont alors supérieures d'un à deux ordres de grandeurs aux quantités relâchées hors radiolyse. Ce relâchement préférentiel a lieu quels que soient la température (20 et 50 °C), l'état de surface de la zirconolite (saine ou amorphe) et les conditions expérimentales (avec ou sans irradiation du solide). Le relâchement de Ti et Zr est exacerbé en présence de complexants (augmentation de 2 ordres de grandeurs environ). L'altération en condition radiolytique demeure tout de même très faible, même en présence de complexants, au point de pouvoir être difficilement observée sur le solide.

Les relâchements élémentaires sont d'abord cinétiquement contrôlés : sur la base du relâchement en Nd, la vitesse de dissolution est supérieure de 5 ordres de grandeurs à la vitesse hors radiolyse, mais cette étape est plus courte : elle dure quelques heures contre quelques jours hors radiolyse. Lorsqu'il y a uniquement radiolyse de l'eau, une phase thermodynamiquement contrôlée est ensuite observée quand le lixiviat arrive à saturation par rapport aux phases hydroxydes de Zr et de Ti, ces phases contrôlant la dissolution. Lorsque la radiolyse de l'eau est couplée à l'irradiation du solide, une phase colloïdale est observée, bien que le lixiviat ne soit pas saturé par rapport aux phases hydroxydes.

La quantité de H_2O_2 radiolytiquement formée est inférieure à la quantité attendue d'après les rendements radiolytiques primaires du fait de réactions de consommation de H_2O_2 ou de ses précurseurs faisant intervenir d'autres espèces radiolytiques (H_2 , e^-_{aq}).

Abstract

Zirconolite is one of the matrixes foreseen for the confinement of minor actinides in case of deep geological disposal. Indeed, zirconolite (general formula: $\text{CaZr}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_7$ ($0.8 < x < 1.37$)) is able to incorporate rare earth elements and actinides by substitution in calcium and zirconium sites and, moreover, its chemical durability into water is well known. However, in case of deep geological disposal, after a long period, water can reach the confinement matrix and can be radiolysed at the moment of the radionuclide alpha decays. In this work we have thus studied the effects of water radiolysis induced by charged particles (alphas or protons) on the dissolution of a synthetic sintered zirconolite. The formula of this zirconolite is $\text{Ca}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{ZrTi}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_7$ where Nd simulates the presence of trivalent and tetravalent actinides.

We performed the irradiations with external ion beams in two distinct geometries where the fluences ranged from 10^{15} to 10^{16} ions. cm^{-2} . In the first geometry the beam stops into water before the surface/water interface. In the second one the beam gets through the sample before stopping at the surface/water interface. The use of these different configurations allows to study the respective influence of parameters such as sample irradiation, Linear Energy Transfer at the surface/water interface or total deposited energy.

The irradiations were performed on both crystalline and amorphous zirconolites in pure water or with complexing species such as F^- . The sample dissolution has been monitored through the release of cations. The radiolytic production of H_2O_2 has also been measured.

Our results show that the water radiolysis has an effect on the preferential release of Zr, Ti and Nd: for these elements, releases are one or two order of magnitude higher than releases out of radiolysis. Such preferential releases occur whatever the temperature (20 or 50 °C), the surface state (crystalline or amorphous) and the experimental conditions (solid irradiation or not). The behaviour of Ti and Zr is enhanced (about 100 times) in presence of complexing species such as fluoride ions. Nevertheless, the alteration remains very weak, even in presence of complexing species and is sorely observable on the solid surface.

Elementary releases are first kinetically controlled: if we base on Nd releases, the dissolution under radiolytic conditions is about 5 orders of magnitude higher than out of radiolysis. However, this kinetic step is shorter, a couple of hours, compared to a couple of days out of radiolysis. When there is only water radiolysis, a thermodynamic step is then observed as soon as the leachate is saturated in respect to the Zr and Ti hydroxides phases: elemental releases then become constant. When the solid is also irradiated, colloids are observed, although the leachate isn't saturated in respect with hydroxides phases. The formation of these colloids could arise from chemical equilibriums modification induced by ionisations occurring in the solid during its irradiation.

The radiolytic production of H_2O_2 is lower than predicted by the calculated primary yield, because of the consumption of H_2O_2 or its precursors by chemical reactions involving others radiolytic species such as H_2 or the aqueous electron.

Introduction

La production d'électricité en France est à 80 % d'origine nucléaire. Elle est actuellement assurée par la mise en œuvre de réactions de fission de noyaux uranium 235 (et de plutonium 239). Cependant, une telle industrie génère des déchets radioactifs dont la gestion constitue une préoccupation majeure dans la lutte pour la protection de l'environnement. En effet, certains de ces déchets seront radioactifs sur des milliers, voire des millions d'années.

En France, afin de trouver des solutions maîtrisées pour la gestion des déchets issus des réacteurs nucléaires actuels, des recherches ont été organisées par le CNRS dès 1997 dans le cadre du Programme sur l'Aval du Cycle Electronucléaire (PACE), en réponse à l'impulsion donnée par la loi du 30 décembre 1991 (loi Bataille) qui définissait trois axes de recherche :

- **Axe 1** : séparation et la transmutation des éléments radioactifs à vie longue ;
- **Axe 2** : stockage, réversible ou irréversible, en formation géologique profonde ;
- **Axe 3** : conditionnement et d'entreposage de longue durée en surface de ces déchets.

La loi Bataille étant venue à échéance en juin 2006, une nouvelle loi, datant du 28 juin 2006, reprend les objectifs énoncés dans les trois axes de la loi Bataille afin de compléter les résultats obtenus.

Pour les déchets de haute activité, à vie longue, la solution choisie comme référence dans la loi de 2006 est le stockage réversible en formation géologique profonde. Il s'agirait soit d'un stockage global, soit d'un stockage spécifique après séparation poussée des différents types de radioéléments. Dans le cadre d'un tel stockage sélectif, les déchets seraient alors contenus dans des matrices très spécifiques. Ces matrices ont fait l'objet d'une recherche importante entre le CEA et le milieu académique au sein du groupement de recherche (GDR) NOMADE (NOuveau MATériaux pour les DEchets), relevant du programme PACE. Une des matrices spécifiques étudiées et potentiellement envisagées pour le confinement des actinides mineurs est la céramique zirconolite de formule générale $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$.

Parmi les risques liés à l'enfouissement des déchets se trouve notamment celui de l'altération du colis par l'eau interstitielle contenue dans les porosités de la roche naturelle. A ce sujet, la céramique zirconolite est déjà connue pour sa résistance à la lixiviation. Cependant, cette eau interstitielle peut être irradiée par les particules alphas émises lors de la désintégration des radionucléides stockés : elle serait alors radiolysée. Il est donc également nécessaire d'évaluer les effets de la radiolyse de l'eau sur la lixiviation de la zirconolite.

Dans ce contexte, le but de mon travail de thèse consiste à étudier les mécanismes d'altération de la zirconolite, en condition radiolytique, dans l'eau pure ou en présence de complexants, et en milieu aéré. Pour ce faire, la radiolyse de l'eau a été induite par un faisceau externe de particules chargées (protons ou alphas). Ce travail a été financièrement soutenu par le GDR NOMADE.

Chapitre I : Contexte de l'étude

1 Les déchets nucléaires

1-1 Les origines des déchets nucléaires

Comme tout déchet, les déchets radioactifs sont des résidus d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation d'une substance, d'un produit pour lequel aucun usage n'est prévu. La grande majorité d'entre eux ressemblent aux déchets « classiques », puisqu'il s'agit de tuyaux, de briques ou de flacons. Selon les classifications usuelles, les déchets radioactifs figurent d'ailleurs parmi les déchets industriels toxiques (au même titre que l'arsenic, le mercure, le plomb ...) dont ils représentent une petite partie (voir Tableau I-1).

Types de déchets	Quantité produite par an et par habitant
Déchets totaux	3 000 kg
Déchets industriels	2 500 kg
Déchets industriels toxiques	200 kg
Déchets radioactifs	1 kg

Tableau I-1 : Place des déchets radioactifs dans l'ensemble des déchets français (tableau extrait de [SENAT]).

En France, les déchets radioactifs ont une origine variée mais, notons que 85 % d'entre eux sont issus de l'industrie électronucléaire [Jorda, 2005]. En effet, 78 % de l'électricité produite en France est d'origine nucléaire [GOUVERNEMENT]. Ceci correspond à :

- 58 réacteurs à eau sous pression (REP) répartis sur 19 sites ;
- Une puissance installée du parc de 63 GW.

Les 15 % des déchets radioactifs restants proviennent des hôpitaux, des universités et organismes de recherche, de la production et de l'entretien de l'armement nucléaire et, enfin, d'industries non nucléaires (par exemple, la fabrication d'engrais phosphatés).

1-2 Les déchets issus de la fission nucléaire

Dans la suite de cet exposé, nous allons nous intéresser aux déchets issus de l'industrie électronucléaire, et plus particulièrement aux déchets produits dans le réacteur.

1-2-a) Evolution du combustible en réacteur

La composition du combustible après 3 ans de fonctionnement en réacteur est présentée dans la Figure I-1. Les déchets obtenus sont constitués d'un mélange de produits de fissions et d'éléments transuraniens.

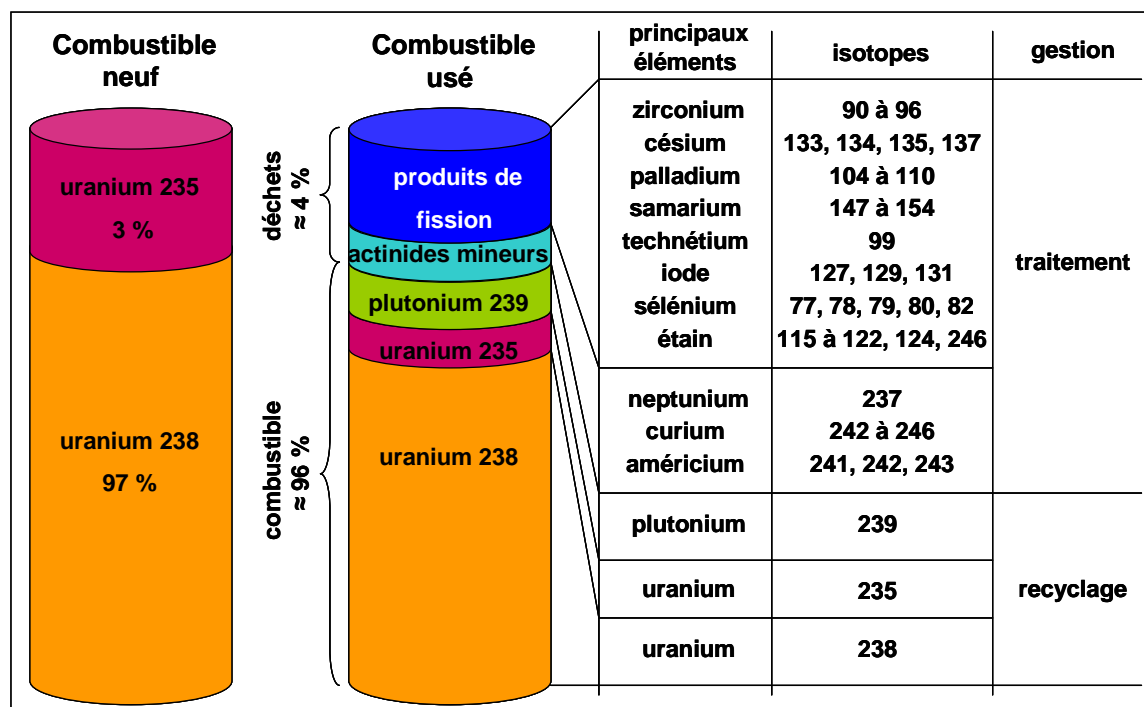


Figure I-1 : Schéma de composition du combustible, extrait du journal de Saclay n°15 [SACLAY, 2001]

Les **produits de fissions** sont des fragments de noyaux d'uranium 235 (et/ou de plutonium 239) ayant subi une fission. Leurs noyaux sont donc plus légers que celui de ^{235}U (^{239}Pu respectivement) : leurs masses atomiques sont réparties autour de 90 et de 140 uma (unité de masse atomique). Ils sont constitués de plus de 300 radionucléides et représentent la source essentielle de la radioactivité du combustible usé peu après son déchargement. Toutefois, les deux tiers de ces éléments auront disparu par décroissance radioactive dans les quelques années qui suivent leur formation [Boullis, 2005].

Les éléments appelés transuraniens (éléments chimiques possédant un numéro atomique supérieur à celui de l'uranium), c'est à dire le neptunium (Np), le plutonium (Pu), l'américium (Am) et le curium (Cm) sont formés au cœur du réacteur pendant son fonctionnement par capture de neutrons. L'uranium et le plutonium ne sont pas considérés comme des déchets en France car ils peuvent être retraités (voir la figure I-1 et le paragraphe 1-2-b)). Ils sont appelés **actinides majeurs** par rapport à leur teneur importante dans le combustible usé. Les autres transuraniens sont appelés **actinides mineurs**. Ils représentent 0,1% du combustible usagé, qui était initialement de l'oxyde d'uranium ou du MOX (combustible mixte uranium-plutonium). Ces radionucléides sont émetteurs alpha et certains possèdent une longue voire très longue période (voir le Tableau I-2) [ANDRA].

1-2-b) Le retraitement du combustible usé

En France, le combustible nucléaire usé n'est pas considéré comme un déchet ultime. Après son utilisation en réacteur, il contient encore une importante quantité de produits à forte valeur énergétique (95 % d'uranium, 1 % de plutonium, comme indiqué sur la Figure I-1). Ainsi, depuis les années 70, la France a pris le parti de le retraiter. Dans l'usine COGEMA de la Hague, l'uranium et le plutonium sont extraits grâce au procédé PUREX (Plutonium Uranium Refining by Extraction) en vue d'une réutilisation comme combustible. Le principe de ce procédé est décrit dans la Figure I-2. Il consiste, dans une première phase, à mettre en solution l'ensemble des éléments qui constituent le combustible usé, puis à extraire sélectivement l'uranium et le plutonium de cette solution en mettant à profit l'affinité sélective du phosphate tributylque (TBP) pour ces éléments [Boullis, 2005]. A l'issue de ce procédé, l'uranium et le plutonium sont récupérés à hauteur de 99,8 %.

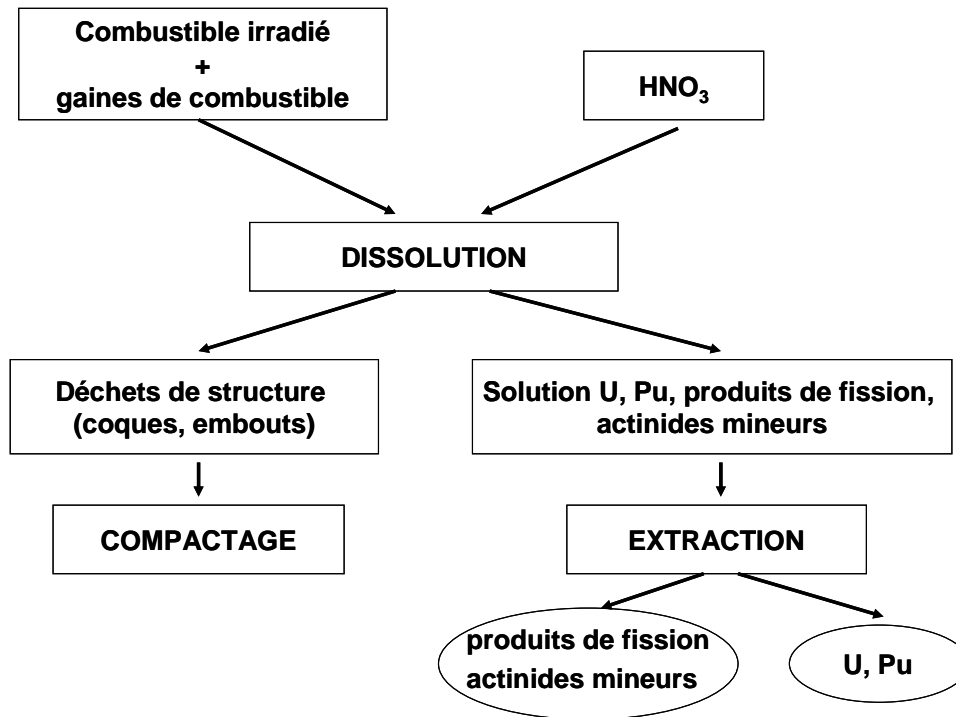


Figure I-2 : Schéma simplifié du principe du procédé PUREX (d'après [Boullis, 2005]).

1-2-c) Conditionnement actuel des déchets de procédé :

vitrification

A l'issue du procédé PUREX, les déchets de structure (tels que les coques et les embouts) sont compactés et les déchets de procédé sont vitrifiés. Ces déchets de procédé sont constitués de l'ensemble des actinides mineurs et de la quasi-totalité des produits de fission initialement présents dans le combustible utilisé. Les caractéristiques des isotopes à vies longues présents dans ces déchets sont décrites dans le Tableau I-2. Ils se présentent sous la forme d'une solution aqueuse très concentrée en produits de fission qui va être incorporée dans des matrices verre de type R7T7. Pour le verre R7T7, le taux d'incorporation d'oxydes de produits de fission varie de 12 à 18 % en fonction de la composition du déchet [Moncouyoux, 2002].

nature	élément	isotope	période (années)	quantité (g/tUi)	teneur isotopique (%)
actinides mineurs	neptunium	237	2 140 000	916	100
	américium	241	432	480	62,4
		243	7 380	294	37,4
	curium	245	8 530	11	8
produits de fission	sélénium	79	1 100 000	8	8
	zirconium	93	1 500 000	1331	24
	téchnétium	99	210 000	1410	100
	iode	129	15 000 000	308	82
	étain	126	100 000	20	40
	césium	135	2 300 000	769	17

Tableau I-2 : Caractéristiques des principaux radionucléides à vie longue présents dans un combustible usé UOX (une fois le plutonium et l'uranium extraits), initialement enrichi à 4,35 % en uranium 235, déchargé à un taux de combustion de 60 GWj/t. Les quantités, exprimées en grammes par tonne d'uranium initial (g/tUi), et les teneurs isotopiques sont données après une durée de 5 ans de refroidissement suivant le déchargement du combustible (d'après [Leconte, 2002] et [Boullis, 2005]). Notons que les coques et les embouts sont des tronçons de la gaine de combustible.

2 Gestion des déchets nucléaires

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 1-1, la nature des déchets nucléaires est très diverse. Derrière une notion unique, les déchets radioactifs recouvrent des réalités et des risques très hétérogènes : il est donc nécessaire de les classer par catégorie et de gérer indépendamment chaque catégorie.

2-1 Classification de ces déchets

Les déchets nucléaires sont classifiés par catégorie, selon leur activité et leur période. Ainsi, trois catégories de déchets ont été définies par l'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs). Elles sont résumées dans le Tableau I-3.

Catégorie de déchets	Activité	Rayonnement émis	Période	Origine	Proportion (en poids)
A	faible ou moyenne	β et γ	inférieure à 30 ans	objets contaminés (gants, filtres...)	90%
B			supérieure à 30 ans	gainés et embouts usés	9,50%
C	haute	α , β et γ	très longue	combustible utilisé (produits de fission + actinides mineurs)	0,50%

Tableau I-3 : Classification des déchets nucléaires (d'après [COGEMA] et [CEA]).

De façon à mieux prendre en compte l'activité massique des déchets, une nouvelle classification a été mise en place. Elle est décrite dans le Tableau I-4. Dans cette nouvelle classification, les déchets de structure sont des déchets de type moyenne activité à vie longue (MAVL), et les déchets vitrifiés représentent les déchets de haute activité.

Durée de vie Activité	Activité massique	Déchets à vie très courte (VTC) T = qq jours	Déchets à vie courte (VC) T ≤ 30 ans	Déchets à vie longue (VL) T ≥ 30 ans
TFA (très faible activité)	< 100 Bq/g	gestion par décroissance radioactive	Stockage en surface TFA ou recyclage (2 000 000 m ³)	
FA (faible activité)	de 100 à 100 000 Bq/g		Stockage en surface au centre de l'Aube (1 300 000 m ³) ≈ déchets A	Stockage en surface à l'étude (14 000 m ³)
MA (moyenne activité)	de 100 kBq/g à 100 MBq/g			Etudes en cours suite aux lois de 1991 et 2006 (volume estimé 78 000 m ³) ≈ déchets B
HA (haute activité)	> 100 MBq/g		Etudes en cours suite aux lois de 1991 et 2006 (volume estimé 7 400 m ³) ≈ déchets C	

Tableau I-4 : Classification et mode de gestion à long terme actuellement pratiqués ou envisagés en France selon les catégories de déchets radioactifs ([ANDRA], [Boullis, 2005]). La correspondance avec la classification de type A, B et C a été indiquée.

2-2 Gestion des déchets issus du procédé PUREX

Afin de trouver des solutions maîtrisées pour la gestion de ces déchets issus du procédé PUREX, des recherches ont été organisées par le CNRS dans le cadre du Programme sur l'Aval du Cycle Electronucléaire (PACE) [CEA]. Ce programme est la réponse à l'impulsion donnée par la loi du 30 décembre 1991 (loi Bataille) qui définissait 3 axes de recherche, confiant au CEA (Commissariat à l'Energie Atomique) le pilotage de l'axe 1 et 3 et à l'ANDRA l'axe 2. Les trois axes de recherches sont les suivants :

Axe 1 : recherche des solutions permettant la séparation et la transmutation des éléments radioactifs à vie longue présents dans les déchets ;

Axe 2 : étude des possibilités de stockage, réversible ou irréversible, dans les formations géologiques profondes, notamment grâce à la réalisation de laboratoires souterrains ;

Axe 3 : étude de procédés de conditionnement et d'entreposage de longue durée en surface de ces déchets.

La loi Bataille étant arrivée à échéance en Juin 2006, une nouvelle loi datant du 28 juin 2006 sur les matières et les déchets radioactifs reprend les objectifs énoncés dans les trois axes de la Loi Bataille afin de compléter les résultats obtenus.

En attente d'une solution durable, ces déchets sont entreposés à La Hague ou à Marcoule.

3 Le stockage géologique profond

Le stockage réversible en formation géologique profonde a été choisi pour les déchets radioactifs ultimes qui, après entreposage, ne pourraient pas, pour des raisons de sûreté nucléaire ou de radioprotection être stockés en surface ou en faible profondeur (Article 6, II, 3° de la loi du 28 juin 2006 [Légifrance]).

Trois sortes de déchets font l'objet de recherches pour le stockage géologique profond étudié : les déchets moyennement radioactifs à vie longue (MAVL), les déchets hautement radioactifs à vie longue (HAVL), actuellement vitrifiés, ou qui pourraient être contenus dans des matrices spécifiques après séparation poussée (voir le paragraphe 4), et les combustibles usés dans l'éventualité où ils seraient conditionnés sans traitement.

Pour l'instant, un laboratoire souterrain de recherche a été construit sur le site de Bure (Meuse) par l'ANDRA. Ce laboratoire a pour but d'étudier le milieu environnant et de caractériser la roche hôte (l'argilite du Callovo-Oxfordien), ainsi que de confronter les réflexions en matière d'ingénierie et de sûreté à la réalité géologique.

3-1 Principe

Le stockage en formation géologique profonde permet de placer les déchets radioactifs à vie longue dans un environnement chimiquement, thermiquement et mécaniquement très stable sur des échelles de temps géologiques, garantissant ainsi leur confinement, tout en

réservant une possibilité de les récupérer si cela s'avérait nécessaire ou opportun (notion de réversibilité). De plus, ce mode de gestion permet de s'affranchir de la charge de surveillance au bout d'un certain temps.

Le concept des puits de stockage en profondeur est représenté sur la Figure I-3.

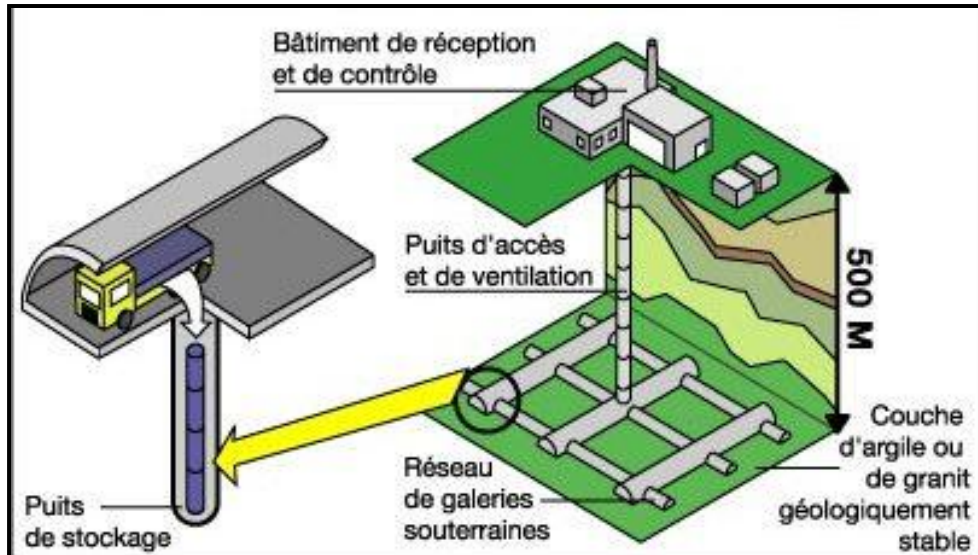


Figure I-3 : Description du projet de stockage des déchets en profondeur (figure extraite de [COGEMA])

Ce type de stockage repose sur le concept de multi-barrières, c'est-à-dire, une multiplication des dispositifs (barrières) visant à limiter le transfert de matières radioactives vers la biosphère. Ces barrières sont au nombre de quatre :

Barrière I, II et III : une matrice dans laquelle les déchets sont incorporés (barrière I). Le tout disposé dans un conteneur en acier (barrière II) puis un sur conteneur (barrière III). L'ensemble constitue le colis nucléaire. La matrice actuellement envisagée pour les déchets HAVL est le verre nucléaire R7T7.

Barrière IV : la barrière géologique (argile, granite...).

Notons enfin que la conception de ce type de stockage impose de ne pas dépasser une température de 100 °C à l'interface surconteneur / milieu géologique. Les colis seront donc exposés à des températures comprises entre la température géothermale naturelle (qui est d'environ 22 °C) et 100 °C [ANDRA bis, 2005].

3-2 Perte d'intégrité du colis en fonction du temps

Parmi les risques liés à l'enfouissement des déchets se trouve notamment celui de l'altération du colis par l'eau interstitielle contenue dans les porosités de la roche naturelle. Les différentes étapes de l'éventuelle perte d'intégrité du colis à très long terme sont représentées sur la Figure I-4.

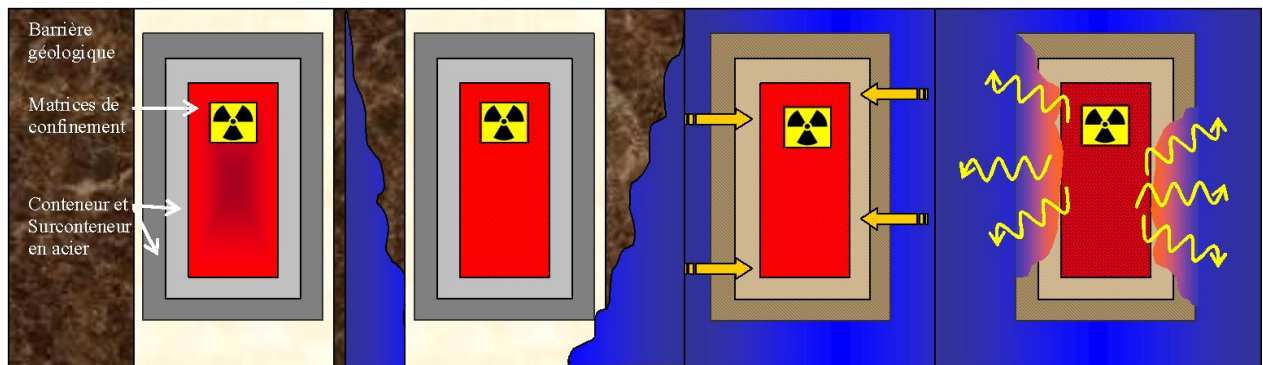


Figure I-4 : Phases schématisées de l'évolution tardive des colis de déchets en champ proche dans un stockage en formation géologique profonde (d'après [SACLAY, 2001]).

L'eau est le principal vecteur potentiel de dissémination des radioéléments dans la géosphère puis la biosphère. Le milieu naturel choisi pour environner le colis de déchets doit donc présenter une très faible perméabilité afin de limiter la diffusion de l'eau naturelle interstitielle (argile ou granite peu fracturé). Cependant, si l'eau interstitielle infiltrée dans la roche franchit la barrière entourant le colis, la matrice dans laquelle sont incorporés les déchets (barrière I) constitue la dernière barrière empêchant la migration des radioéléments. De plus, dans ce cas, l'eau interstitielle pourrait être irradiée par les particules alpha émises lors de la désintégration des radionucléides stockés : elle serait alors radiolysée et comporterait des espèces plus agressives (voir le chapitre II-3 détaillant les mécanismes de radiolyse de l'eau).

Afin de limiter l'altération de la matrice et d'éviter ainsi une dissémination des radionucléides, il est indispensable de sélectionner des matrices potentielles présentant les meilleures qualités vis-à-vis de l'altération. Un des principaux critères de sélection porte sur leur résistance à l'altération dans les conditions de stockage profond. Le verre, matériau actuellement envisagé, présente de bonnes propriétés de confinement. Dans le cadre du programme PACE et dans une optique future de séparation poussée puis stockage des déchets ultimes, d'autres matrices, dites spécifiques, sont à l'étude (voir paragraphes suivants).

4 Les solutions du futur

Comme nous l'avons déjà vu, le combustible utilisé contient une très grande variété de radionucléides (voir les principaux radionucléides à vie longues énoncés dans le Tableau I-2). L'axe 1 de la loi de 1991, repris également dans l'article 3 de la loi de juin 2006 [SENAT], propose d'examiner des solutions industrialisables permettant de réduire encore les quantités de déchets de haute activité contenus dans les blocs de déchets vitrifiés et d'aller plus loin dans le recyclage des matières contenues dans le combustible utilisé. Pour ce faire, les principaux éléments radiotoxiques seraient séparés puis gérés de façon spécifique [CEA].

4-1 La séparation poussée

4-1-a) Objectif

Ce procédé a pour objectif d'extraire sélectivement des combustibles utilisés, en plus de l'uranium et du plutonium déjà extraits actuellement, d'autres éléments radioactifs et à vie longue contenus dans les déchets : les actinides mineurs, l'iode 129, le technétium 99 et le césium 135. Les déchets obtenus après séparation poussée ne contiendraient alors que de très petites quantités d'éléments les plus radiotoxiques et verraient alors leur gestion à long terme facilitée. Les éléments radioactifs à vie longue (I, Tc, Np, Cs, Am et Cm) devraient, quant à eux, faire l'objet d'une gestion spécifique, comme la transmutation ou le confinement dans des matrices spécifiques (dans le cadre d'un stockage en site géologique profond).

4-1-b) Principe de la séparation poussée

La séparation poussée compléterait le procédé industriel PUREX. Au cours de cette opération, tous les éléments sont dissous dans l'acide nitrique et capturés sélectivement grâce à des « molécules pièges » spécifiques. Il faut donc trouver et mettre au point, pour chaque élément, une molécule extractante hautement sélective, résistante à l'acide nitrique et qui ne génère pas ou peu de déchets [Boullis, 2005] :

- La récupération du neptunium, de l'iode et du technétium a été mise au point à partir d'adaptations du procédé PUREX ;
- L'extraction de l'américium et du curium s'est révélée plus complexe et n'a pas pu être faite par des adaptations du procédé PUREX. Il a donc fallu développer d'autres procédés recourant à de nouvelles molécules pièges. Cette séparation nécessite elle-même la séparation de l'ensemble {actinides mineurs et lanthanides} des produits de fission, puis des actinides mineurs par rapport aux lanthanides, et enfin, de l'actinide mineur américium par rapport à l'actinide mineur curium ;
- Un dernier procédé d'extraction, basé sur une molécule de type calixarène, est nécessaire pour piéger le césium.

4-2 La gestion des déchets ultimes

A l'issue de cette étape de séparation poussée, deux options sont envisageables. La transmutation est l'option de référence [Légifrance]. La seconde option consisterait à incorporer les éléments séparés dans une matrice minérale stable à long terme dans le but de les stocker en formation géologique profonde.

4-2-a) La transmutation

Après séparation poussée, la transmutation transforme les éléments radioactifs à vie longue en éléments à durée de vie plus courte ou stables. Pour y parvenir, le moyen le plus efficace est de bombarder de neutrons les noyaux de ces éléments à vie longue. Ceux-ci sont disponibles en très grande quantité dans les réacteurs nucléaires. Techniquement, à l'échelle industrielle, l'opération apparaît faisable pour les actinides mineurs mais reste très lente pour les produits de fission [Nabot, 2005]. Les recherches continuent dans le cadre de la loi du 28 juin 2006.

4-2-b) Les matrices spécifiques

De nouvelles matrices de conditionnement, permettant d'assurer sur de très longues périodes en condition de stockage (dont le principe a été décrit dans le paragraphe 3 du chapitre I) un confinement des radionucléides issus de la séparation poussée, ont été étudiées dans le cadre de la loi de 1991. Elles sont une alternative à la solution de référence « séparation poussée – transmutation » et permettent aussi le stockage des radionucléides non transmutables. Le développement de ces matrices a fait l'objet d'une recherche importante entre le CEA et le CNRS au sein du GdR NOMADE.

Le principe retenu pour le confinement de ces éléments est d'incorporer chacun d'entre eux pris séparément dans une matrice spécifique de type céramique. La matrice verre actuellement utilisée pour le conditionnement des solutions de déchets de procédé présente une flexibilité chimique importante alliée à d'excellentes propriétés de confinement (environ 30 éléments confinés dans le verre). Par contre, les matrices céramiques peuvent être optimisées pour un radionucléide donné, offrant ainsi des propriétés de confinement maximisées. La sélection de ces matrices a porté sur trois critères :

- le taux d'incorporation du radionucléide dans la structure doit être compris entre 5 % et 10 % massiques ;
- le procédé d'élaboration doit être transposable en milieu radioactif ;
- les matrices sont tenues de posséder des propriétés de confinement élevées en termes de durabilité chimique et de comportement sous auto-irradiation (cas du confinement des actinides mineurs).

Dans le cadre particulier du confinement des actinides mineurs, quatre matrices ont été retenues par le GdR NOMADE. Pour trois d'entre elles, il s'agit de matériaux phosphatés : la britholite de formule $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$, la monazite de formule $\text{M}^{\text{III}}\text{PO}_4$, associée à la brabantite $\text{N}^{\text{II}}_{0,5}\text{M}^{\text{IV}}_{0,5}\text{PO}_4$ et le β -phosphate-diphosphate de thorium (ou β -PDT) de formule $\beta\text{-Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$. La quatrième matrice est un matériau à base d'ions titanates : la zirconolite $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ [Blondiaux, 2005].

4-3 Positionnement de mon travail de thèse

4-3-a) Objectif

Dans l'hypothèse d'un choix futur de la zirconolite comme matériau de confinement pour les actinides mineurs, il est nécessaire d'évaluer la durabilité chimique de cette matrice au contact d'eau radiolysée (comme nous l'avons vu dans le paragraphe 3-2). Mon objectif a donc été d'étudier les effets de la radiolyse de l'eau sur l'altération de la zirconolite à l'aide de faisceaux externes de particules chargées (protons et alphas).

4-3-b) Démarche générale

Nous avons choisi d'étudier les effets de la radiolyse de l'eau sur la lixiviation de la zirconolite en irradiant l'eau de façon externe. Des faisceaux de particules chargées (alphas ou protons) ont ainsi été utilisés afin de fournir en quelques heures une dose intégrée comparable à une dose en condition de stockage sur environ un siècle.

La durabilité chimique des échantillons lixiviés en condition radiolytique a ensuite été comparée à celle des échantillons lixiviés hors radiolyse. Des analyses de la solution ont permis de quantifier le relâchement des éléments constitutifs de la zirconolite ainsi que la quantité de peroxyde d'hydrogène radiolytiquement formé. Des analyses du solide ont apporté des renseignements complémentaires concernant l'état de la surface altérée (épaisseur, nature...).

Enfin, l'effet de certains paramètres a été étudié : l'influence de l'endommagement de la zirconolite, l'influence de l'ajout de complexants et l'effet de la température.

4-3-c) Plan du travail de thèse

Ce manuscrit a été construit de la façon suivante :

- Dans une première partie, les données utiles à la compréhension de ce travail seront présentées. Il s'agit des données de base concernant les mots clef de cette étude, à savoir : synthèse et structure de la zirconolite, lixiviation des minéraux et radiolyse de l'eau.
- Une deuxième partie va détailler le protocole expérimental mis en place pour étudier l'altération de la zirconolite en condition radiolytique ;

- Puis, les résultats expérimentaux de référence obtenus dans nos conditions expérimentales (température, surface altérée, volume de solution, dispositifs d'irradiation), mais hors radiolyse, vont être présentés et comparés aux résultats bibliographiques concernant la lixiviation de la zirconolite ;
- Ensuite, les résultats obtenus en condition radiolytique vont être exposés. Ils seront comparés aux résultats de référence (hors radiolyse). Dans ce chapitre, on s'intéressera également à l'influence de divers paramètres tels que la température, l'endommagement du solide, l'état de surface du solide et la présence de complexants.
- Enfin, la dernière partie de ce travail va concerner l'étude par calculs *ab initio* des énergies de liaison des différentes entités chimiques au sein du solide zirconolite. Cette étude va permettre une meilleure compréhension des mécanismes de dissolution de la zirconolite.

Chapitre II : Étude bibliographique

Ce chapitre rassemble les données bibliographiques liées aux mots clés de mon sujet de thèse, à savoir : zirconolite, radiolyse de l'eau et lixiviation. Dans un premier paragraphe, la structure et la synthèse du matériau zirconolite sont décrites. Ensuite, dans une deuxième partie, les différentes approches de l'étude de la lixiviation des solides vont être présentées. Enfin, les notions de base sur la radiolyse de l'eau vont être rappelées.

1 La zirconolite : synthèse et structure

1-1 La zirconolite naturelle

La zirconolite est un oxyde de la famille des pyrochlores dont la formule nominale s'écrit $\text{CaZr}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_7$ ($0,833 \leq x \leq 1,25$) [CEA, 2001]. Bien que très rare, elle existe dans le milieu naturel et on la trouve le plus souvent en tant que minéral accessoire dans les carbonatites et les roches intrusives ultrabasiques [De Hoog, 1997]. A l'état naturel, elle a la capacité d'accepter dans les sites du calcium et du zirconium des terres rares (Nd, Ce, La, Hf, Gd), des actinides (U et Th, jusqu'à 20% en masse d'oxyde) ainsi que divers autres éléments chimiques tels que Fe, Nb, Si dans le site du titane [CEA, 2001]. De ce fait, la zirconolite peut s'ordonner suivant trois superstructures qui sont décrites dans le Tableau II-1. La zirconolite-2M est la seule structure obtenue par synthèse. Sa structure est présentée sur la Figure II-1.

structure		zirconolite-3O	zirconolite-3T	zirconolite-2M
symétrie		orthorhombique	polymorphe trigonal de la 3O	monoclinique
données sur la découverte	date	1828	1913	1956
	lieu	Fredrickvarn (Norvège)	Banbarabotuwa (Sri Lanka)	Massif Afrikanda et péninsule de Kola (Russie)
	personne	Berze	Blake et Smith	Borodin
densité		4,8	4,8	4,2
dureté		6,5	5,5 - 6,0	5,5 - 6,0
couleur / aspect		noire avec éclats métalliques	brun noir avec reflets résineux	brun noir avec des traces grises

Tableau II-1: Tableau récapitulatif des données de base sur les 3 structures de zirconolites naturelles (données issues de [Mazzi, 1983] et [Gatehouse 1981]). La dureté est exprimée sur une échelle sans unité, allant jusqu'à 10, qui est la dureté du diamant.

Du point de vue structural, certaines zirconolites naturelles sont partiellement – voire totalement – métamictes. C'est le cas des zirconolites originaires du Sri Lanka, vieilles de 550 millions d'années et comportant 20% en masse de ThO_2 . Elles ont cumulé des doses comprises entre 5.10^{18} et $2,5.10^{21}$ désintégrations α/g , ce qui a induit l'amorphisation du cristal [CEA, 2001].

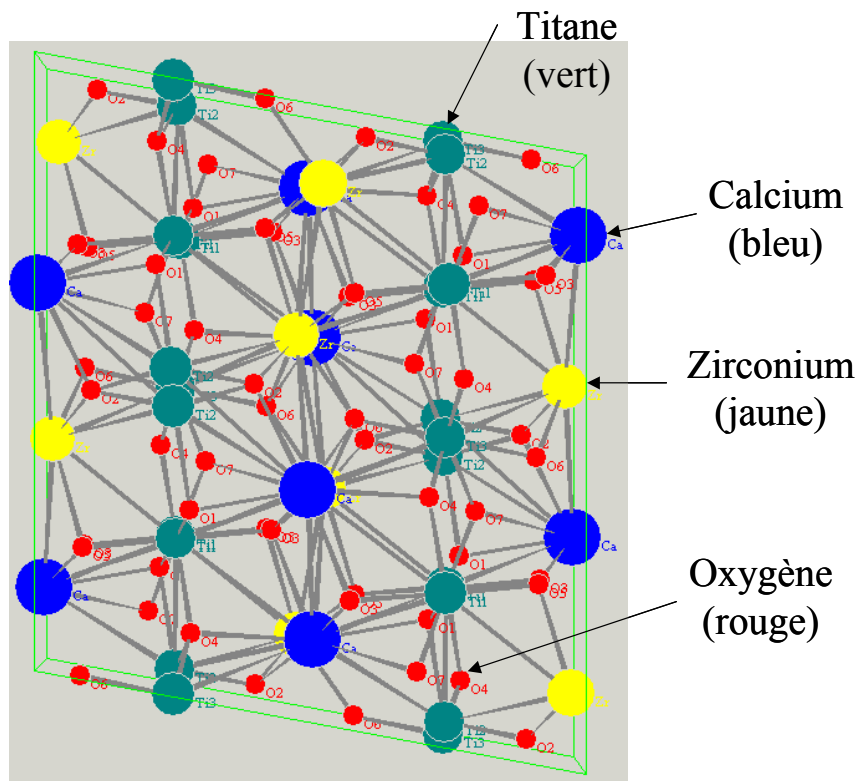


Figure II-1: Structure cristallographique de la zirconolite-2M de formule nominale $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ [Mazzi, 1983]. Ce schéma a été obtenu par le logiciel powder cell [Powder Cell].

1-2 La zirconolite synthétique

1-2-a) Méthodes de synthèse

1-2-a-i) Premier procédé : élaboration par frittage

Ce procédé a été initialement mis au point par l'ANSTO (Australian Nuclear Science and Technology Organisation, Australie) ([Vance, 1994], [Mazzi, 1983] et [Gatehouse, 1981]). Il consiste à mélanger des solutions nitriques de calcium et de terres rares avec des alcoxydes (i.e. des composés organométalliques de Ti, Zr et Al) ou plus simplement avec des oxydes (CaO , ZrO_2 et TiO_2). Ce procédé permet l'obtention, dès la température ambiante, de particules sub-microniques ayant la stœchiométrie de la zirconolite.

Après évaporation puis calcination vers 750°C , les poudres issues de la voie alcoxyde sont broyées puis pastillées sous une pression de 40 Mpa. Le frittage s'opère enfin sous air vers 1400°C durant 4 à 96 heures (voir Figure II-2).

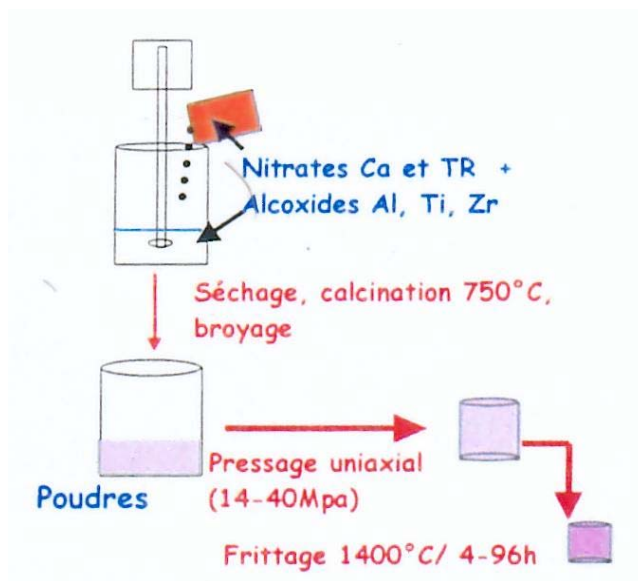


Figure II-2 : Schéma de synthèse de la zirconolite par frittage [CEA, 2001]

Dans le cas de la voie oxyde, une calcination vers 950 °C du mélange d'oxydes est mis en œuvre afin d'obtenir la phase de structure fluorite, précurseur de la zirconolite. Cette étape est suivie d'un broyage conduisant à l'obtention d'une poudre micronique, qui est pastillée puis frittée comme précédemment.

Des terres rares tri- et tétravalentes peuvent être incorporées jusqu'à des teneurs en poids d'oxydes de l'ordre de 20 %, seules ou en mélange (Nd+Ce+La+Gd) [CEA, 2001].

1-2-a-ii) Second procédé : élaboration par fusion en creuset froid

Ce procédé est réalisé par induction directe de précurseurs dans le mélange (oxydes, nitrates, ...). L'influence, sur la microstructure finale de la zirconolite, du cycle thermique (vitesse de chauffe et de refroidissement), de l'atmosphère (réductrice ou oxydante) et de la présence d'un élément simulant (Nd) a été étudiée plus finement à l'aide d'un procédé de fusion sans contact. Il consiste à sustenter le matériau sur un film de gaz et à le soumettre à un cycle thermique comprenant une étape de chauffage, un palier en température et une étape de refroidissement [Xu, 1999]. Les matériaux de départ sont des mélanges d'oxydes simples sous forme de poudre.

Des essais préliminaires ont mis en évidence l'importance des étapes de chauffage et du palier en température sur l'homogénéité des échantillons élaborés : dans le cas d'échantillons de taille centimétrique, une fusion totale a été obtenue pour une vitesse de chauffage supérieure à 1 °C.s⁻¹. De même, la vitesse de refroidissement joue un rôle prépondérant sur la morphologie et la nature des phases en présence. Les vitesses représentatives du procédé en creuset froid à l'échelle de la production sont typiquement inférieures à 0,5 °C.s⁻¹ lorsque le bain fondu est refroidi dans le creuset (pas de coulée). Elles sont plus élevées lorsqu'on procède à une coulée (> 2 °C.s⁻¹) [CEA, 2001].

1-2-a-iii) Comparaison des céramiques obtenues par frittage et fusion en creuset froid.

Par frittage, on obtient une céramique monophasée contenant plus de 99,5% de zirconolite (et moins de 0,5 % de ZrTiO_4 , n'incorporant pas de terre rare), comme nous pouvons le voir sur la Figure II-3. Le taux de charge visé en lanthanides (simulant d'actinides) est atteint, soit 20 % en poids d'oxydes [CEA, 2001].

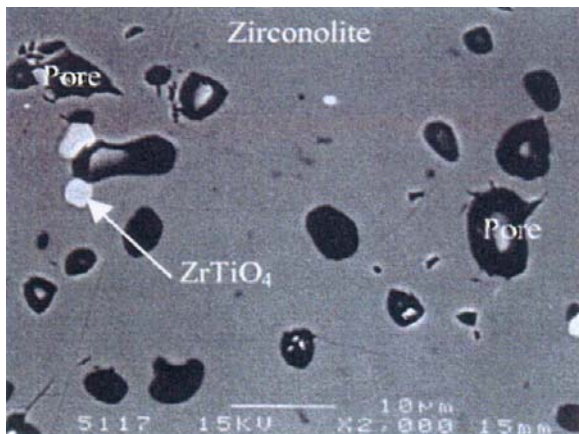


Figure II-3 : Microstructure de la céramique zirconolite $\text{Ca}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{ZrTi}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_7$ frittée à 1400 °C par voie alcoxyde (grossissement $\times 2000$) [CEA 2001].

La céramique obtenue par fusion contient environ 70% en volume de zirconolite, 25% de pérovskite (de formule CaTiO_3) ainsi que quelques phases mineures telles que TiO_2 et ZrO_2 . Ceci vient du fait que la zirconolite est un composé à fusion non congruente qui se forme par la réaction (péritectique) suivante : zircon + liquide \rightarrow zirconolite (voir la Figure II-4). La pérovskite peut incorporer jusqu'à 48% du Nd présent dans la céramique, le reste étant confiné dans la zirconolite [CEA, 2001].

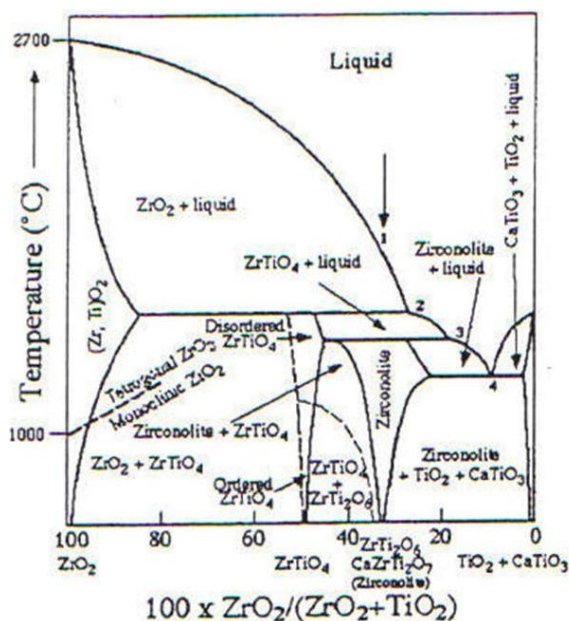


Figure II-4 : Pseudo-diagramme de phase du système $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2+\text{CaTiO}_3$ [Xu, 1999].

La microstructure de la céramique frittée se caractérise par des tailles de grains comprises entre 1 et 5 μm selon les précurseurs employés (alcoxydes ou oxydes) et une densification de plus de 96 %. La taille des cristaux de la céramique obtenue par fusion oscille entre 10 et plusieurs centaines de microns. La taille croît avec une diminution de la vitesse de trempe du bain fondu [NOMADE, 2002].

En conclusion, le procédé d'élaboration de la zirconolite retenu pour les études de matériaux est la voie alcoxyde car elle permet l'obtention de la zirconolite pure à plus de 99 %. Cependant, dans le cadre d'une production future à plus grande échelle, il demeure intéressant d'utiliser la voie par fusion (sous réserve de pouvoir synthétiser des zirconolites pures) car des infrastructures sur ce type de procédé sont déjà présentes à La Hague [Leturcq, 1998].

1-2-b) Structure des zirconolites dopées en actinides ou en terres

rarees

Dans le cas de l'insertion d'actinides, la structure cristalline « zirconolite-2M » est conservée pour un taux d'incorporation de PuO_2 de l'ordre de 10 % en masse. Au-delà, la structure « zirconolite-4M » est la plus stable : cette structure conserve la symétrie monoclinique, mais elle est plus désordonnée. Pour de forts taux d'incorporation, c'est la structure cubique pyrochlore qui est stable [CEA, 2001].

Dans le cas de l'insertion de terres rares tri et tétravalentes, la flexibilité morphologique de la zirconolite a été démontrée expérimentalement dans les sites du Ca ou du Zr [CEA, 2001]. Toutefois, la solubilité est plus élevée lorsque la terre rare s'insère dans le site Ca : pour la zirconolite-2M, jusqu'à 20 % ($x = 0,2$) de substitution atomique dans le site du Ca et 15 % seulement dans le site du Zr [CEA, 2001]. Pour un pourcentage de substitution atomique compris entre $x = 0,5$ et 0,8 (dans les sites du calcium et du zirconium), la structure 4M est observée [Cheary, 1997].

1-2-c) Zirconolite utilisée lors de mon étude

Dans la suite de mon étude, la céramique utilisée est une zirconolite synthétique de structure 2M, obtenue par frittage et dopée au néodyme. Les échantillons ont été synthétisés par le Laboratoire d'Etude de Matériaux Céramiques pour le Conditionnement du CEA Valrho à Marcoule Sa formule brute est $\text{Ca}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{ZrTi}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_7$, ce qui correspond à une teneur d'environ 10 % en masse de Nd_2O_3 (taux maximum prévu dans le cadre du projet NOMADE). Notons que le néodyme est un simulant non radioactif des actinides mineurs trivalents et tétravalents, qui sont les formes stables de ces éléments dans les eaux naturelles [Leturcq, 1998].

2 Les mécanismes de lixiviation

Provenant du latin *lixivium* (qui signifie « lessive »), la lixiviation désigne le lessivage de produits solides par un solvant approprié, de façon à en extraire les parties solubles [Universalis]. Dans un premier temps, nous allons aborder les principes généraux de la lixiviation et, dans un second temps, le cas particulier des minéraux insolubles, tels que la zirconolite, sera présenté.

2-1 Modélisation de la dissolution des minéraux : différentes approches

De nombreux auteurs se sont intéressés à la dissolution des matériaux, notamment dans le cadre d'études géochimiques sur l'érosion des roches. Plusieurs théories ont été proposées afin de modéliser le système chimique constitué par l'interface {solide – solution} : elles s'appuient majoritairement sur la théorie du complexe activé développée par Eyring [Eyring, 1935]. Cette approche cinétique générale a été étendue au cas de la dissolution des minéraux. Selon les auteurs, la théorie du complexe activé a été appliquée :

- aux réactions de surface ([Aagaard, 1982], [Helgeson, 1984]) ;
- à la chimie de coordination ([Stumm, 1983], [Stumm, 1992]).
- ces deux approches se trouvent également combinées dans certains travaux ([Chou, 1985], [Chou, *bis*, 1985]).

Cependant, expérimentalement, il est souvent difficile d'appliquer un modèle dérivant de la théorie du complexe activé car elle fait intervenir des grandeurs microscopiques. De ce fait, d'autres auteurs ont développé une approche dans laquelle les paramètres influençant la dissolution sont considérés comme macroscopiques ([Lasaga, 1981], [Lasaga, 1983], [Lasaga, 1984], [Sverdrup, 1995]).

Ces quatre approches sont présentées dans les paragraphes suivants.

2-1-a) Processus réactionnel général

Quelle que soit l'approche retenue, les auteurs considèrent que la vitesse de dissolution du matériau est contrôlée par des réactions hétérogènes de surface intervenant à l'interface {solide – solution}. Le processus réactionnel peut être décomposé en trois étapes :

1. adsorption des espèces en solution sur les sites actifs de la surface du solide ;
2. réactions entre les espèces adsorbées ;
3. désorption des espèces produites et passage en solution.

Généralement, d'un point de vue cinétique, c'est cette dernière étape qui est considérée comme l'étape limitante du mécanisme de dissolution.

2-1-b) Application de la théorie du complexe activé aux réactions de surface

Cette approche a été développée par P. Aagaard et *al.* lors de l'étude de l'hydrolyse des silicates ([Aagaard, 1982], [Helgeson, 1984]). Elle permet de décrire la cinétique de dissolution d'un minéral puis d'établir une loi générale de vitesse de la réaction de dissolution.

Dans cette approche, le mécanisme de dissolution est considéré comme un ensemble de réactions élémentaires pour lesquelles la théorie de l'état de transition suppose la formation d'un complexe activé sur les différents sites actifs de la surface. Ce complexe activé correspondant à un état transitoire situé au sommet de la barrière de potentiel séparant les réactifs des produits dans chaque étape élémentaire. Ainsi, à partir de l'expression de la vitesse de chaque réaction élémentaire et en supposant que l'une d'entre elles (l'étape *l*) est l'étape limitante, la vitesse globale de dissolution peut être exprimée par la relation suivante :

$$\frac{d\xi}{dt} = k.S \left(\prod_i a_i^{-\nu_{i,k}} \right) \left(1 - \exp\left(\frac{-A}{\sigma.R.T} \right) \right) \quad (\text{II-1})$$

avec ξ : avancement global de la réaction ;

k : constante de vitesse de la réaction globale ($\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) ;

S : surface du solide considéré (m^2) ;

a_i : activité du réactif i intervenant dans la réaction globale ;

$\nu_{i,k}$: coefficient stoechiométrique du réactif i intervenant dans la réaction de formation du complexe activé lors de l'étape limitante l ;

σ : coefficient stoechiométrique moyen de la réaction globale, défini par la relation :

$$\sigma = \frac{A}{\sum_j A_j} \quad (\text{II-2})$$

où A_j désigne l'affinité chimique de l'étape élémentaire j et A correspond à l'affinité chimique de la réaction globale définie par la relation :

$$A(T, \xi) = -\Delta_r G(T, \xi) = R.T \cdot \ln\left(\frac{K(T)}{Q(T, \xi)} \right) \quad (\text{II-3})$$

où $K(T)$ est la constante d'équilibre et $Q(T, \xi)$ le quotient réactionnel associé à la réaction globale de dissolution.

A partir de l'équation II-3, deux cas extrêmes peuvent être distingués, selon que la réaction se déroule loin ou à proximité de l'équilibre [Aagaard, 1982]. Près de l'équilibre, c'est-à-dire pour une affinité chimique proche de zéro, l'expression de la vitesse de dissolution devient :

$$\frac{d\xi}{dt} = k.S.\left(\prod_i a_i^{-\nu_{i,k}}\right)\left(\frac{A}{\sigma.R.T}\right) \quad (\text{II-4})$$

tandis que, loin de l'équilibre, elle peut s'écrire :

$$\frac{d\xi}{dt} = k.S.\left(\prod_i a_i^{-\nu_{i,k}}\right) \quad (\text{II-5})$$

Cette théorie s'applique parfaitement aux réactions élémentaires. Néanmoins, le passage de la réaction élémentaire à la réaction globale peut s'avérer délicat pour de nombreux systèmes.

2-1-c) Application de la théorie du complexe activé à la chimie de

coordination

Cette approche a été proposée par W. Stumm *et al.* ([Stumm, 1983], [Stumm, 1992]). Elle s'appuie sur la chimie de coordination à l'interface {solide – liquide} et permet d'étudier l'influence de la coordination de surface sur la dissolution et la précipitation des phases minérales. La disposition d'un solide à se dissoudre est liée à la nature des espèces présentes à la surface. La réaction de dissolution est induite par la coordination de ces espèces avec les ions H^+ , OH^- , et les ligands (notés L) présents dans le milieu et susceptibles de polariser, facilitant ainsi la rupture des liaisons au sein du matériau. La vitesse de dissolution V_d est donc proportionnelle à la concentration des espèces présentes en surface et pouvant être considérées comme des précurseurs des complexes activés. Elle peut être exprimée de la façon suivante :

$$V_d = k \times C_j \quad (\text{II-6})$$

où k est la constante de vitesse (s^{-1}),

C_j la concentration du précurseur j du complexe activé ($mol.m^{-2}$).

Dans le cas de la dissolution du solide dans un milieu acide simple, si la réaction fait intervenir un unique mécanisme impliquant α étapes de protonation pour former le complexe activé, la vitesse de dissolution peut s'écrire :

$$V_d = k_H (C_H^S)^\alpha \quad (\text{II-7})$$

où k_H est la constante de vitesse en présence de protons (s^{-1}) ;

C_H^S est la concentration de protons à la surface du solide (mol.m^{-2}) ;

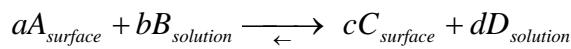
α est généralement un nombre entier correspondant à la charge du cation central. Cependant, si le processus de dissolution fait intervenir plus d'une réaction élémentaire, α n'est pas entier.

Par généralisation, si on considère qu'interviennent les étapes de protonation (H^+), déprotonation (OH^-) et/ou de complexation (L), ce qui sera le cas dans notre étude, alors l'expression de la vitesse de dissolution peut s'écrire :

$$V_d = k_H (C_H^S)^\alpha + k_{OH} (C_{OH}^S)^\beta + k_L (C_L^S)^\gamma \quad (\text{II-8})$$

2-1-d) Combinaison des deux approches précédentes

Les deux approches décrites précédemment ont été utilisées dans celle développée par L. Chou et *al.* ([Chou, 1985] et [Chou, *bis*, 1985]). La réaction de dissolution est considérée comme une succession d'étapes élémentaires. Le complexe activé de la réaction limitante résulte de l'activation d'un complexe de surface qui forme une solution solide continue avec la matrice. La réaction entre les espèces de surface et les espèces en solution peut être décrite par l'équilibre suivant :



La constante associée à cet équilibre s'écrit : $K = \left(\frac{N_C^c}{N_A^a} \right)^n \times \frac{a_D^d}{a_B^b} \quad (\text{II-9})$

où a_B et a_D sont les activités des espèces présentes en solution ;

N_A et N_C sont les fractions molaires des espèces de surface ;

n est l'exposant lié à l'excès d'enthalpie ω résultant du mélange des espèces de surface avec le minéral et défini par $n = 1 - \omega/2RT$.

Par ailleurs, la vitesse de dissolution peut s'exprimer en fonction de la concentration de complexe activé :

$$V_d = k \times C^* \quad (\text{II-10})$$

où k est la constante de vitesse (s^{-1}) et C^* représente la concentration du complexe activé à la surface du solide (mol.m^{-2}).

En considérant que les coefficients a et c sont stœchiométriques, i.e. $a = c = 1$, et en supposant que la fraction massique N_C est très faible devant 1, la vitesse de dissolution devient alors :

$$V_d = k' \times S \times K^{\frac{1}{n}} \times \frac{a_B^{\frac{b}{n}}}{a_D^{\frac{d}{n}}} \quad (\text{II-11})$$

où S représente le nombre de sites actifs par unité de surface.

Cette théorie s'appuie sur l'hypothèse d'une solution solide formée entre le solide et le complexe de surface dont l'interprétation en termes d'excès d'enthalpie peut s'avérer problématique.

2-1-e) Approche expérimentale macroscopique

A.C. Lasaga et *al.* ([Lasaga, 1981], [Lasaga, 1983], [Lasaga, 1984], [Sverdrup, 1995]) ont proposé une forme générale de l'expression de la vitesse de dissolution d'un minéral, V_d , en tenant compte uniquement des paramètres macroscopiques obtenus d'après des résultats expérimentaux :

$$V_d = k_0 \times S \times e^{\frac{-E_a}{RT}} \times a_{H^+}^{n_{H^+}} \times g(I) \times \prod_i a_i^{n_i} \times f(\Delta_R G) \quad (\text{II-12})$$

avec : k_0 : constante de vitesse (s^{-1}) ;

S : surface réelle du solide (m^2) ;

E_a : énergie d'activation apparente de la réaction globale ;

a_i : activité de l'espèce i en solution ;

n_i : ordre partiel de la réaction globale par rapport à l'espèce i ;

$g(I)$: dépendance de la vitesse de dissolution avec la force ionique du milieu ;

$f(\Delta_R G)$: dépendance de la vitesse de dissolution avec la valeur de la variation d'enthalpie libre de la réaction de dissolution, c'est à dire avec la déviation par rapport à l'équilibre.

On peut remarquer que cette équation ne fait pas intervenir de concentration de complexe activé ce qui la rend expérimentalement plus accessible.

2-1-f) Cas particulier de la dissolution des oxydes complexes

Traisons rapidement le cas particulier de la dissolution de minéraux complexes, ce qui est le cas de la zirconolite. Celle-ci requiert la rupture de plusieurs types de liaisons métal-oxygène. Certains types de liaisons métal-oxygène se rompent plus vite que d'autres : des

études ont montré que les vitesses relatives d'hydrolyse des verres et minéraux complexes sont fortement corrélées aux vitesses de dissolution des oxydes simples [Oelkers, 2001].

Si on se place dans des conditions données (pH, température...), le processus de dissolution global se compose d'une série d'étapes distinctes. La plus lente de ces étapes est l'étape limitant la réaction. Elle consiste en la rupture du dernier type de liaisons oxygène-métal qui maintenait la structure du minéral.

2-2 Cas d'un matériau peu soluble

2-2-a) Solubilité d'un élément

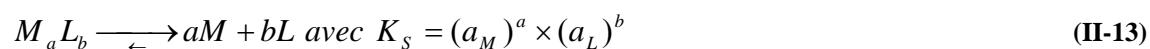
La solubilité d'un composé ionique ou moléculaire (dans l'eau) est la quantité maximale de moles de ce composé que l'on peut dissoudre ou dissocier, à une température donnée, dans un litre d'eau.

Dans le cas de matériaux peu solubles, il est nécessaire de connaître la solubilité des différentes espèces intervenant au cours de la dissolution. Dans le cas de la lixiviation de la zirconolite dans l'eau initialement pure, nous allons supposer que ses éléments constitutifs (Ca^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} et Nd^{3+}) ne vont réagir que par l'intermédiaire des ions HO^- et H^+ . Nous allons donc nous intéresser à la solubilité des hydroxydes.

Pour chaque élément, l'étude des limites de solubilité nécessite la prise en compte simultanée des constantes d'équilibre des réactions d'hydrolyse et de la constante de solubilité de l'hydroxyde non chargé. Ceci est détaillé dans les paragraphes suivants.

2-2-a-i) Produit de solubilité

Les constantes d'équilibre impliquant un composé solide sont appelées constantes de solubilité et sont notées K_s . Si $M_aL_b(s)$ est un solide, et en supposant qu'aucune espèce en solution n'est complexée, alors sa dissolution s'écrit :



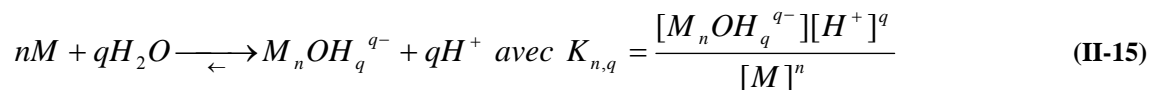
Où a_M et a_L sont les activités de M et L respectivement.

Dans le cas général où L et M sont dilués (concentration inférieure à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$), on peut faire l'approximation suivante :

$$K_s = [M]^a \times [L]^b \quad (\text{II-14})$$

2-2-a-ii) Constante d'équilibre des réactions d'hydrolyse

Pour une espèce M, en faisant comme précédemment l'hypothèse d'un milieu dilué, les constantes d'équilibre des réactions d'hydrolyse en solution aqueuse s'écrivent :



2-2-a-iii) Courbes de solubilité obtenues

Pour certains éléments, les constantes de solubilité et les constantes d'équilibre des réactions d'hydrolyse sont parfaitement connues : c'est le cas du calcium et de l'aluminium [Michard, 1989]. Pour d'autres éléments, les données sont plus rares, comme par exemple pour le néodyme [Leturcq, 1998], et aucunes incertitudes sur les données ne leur sont associées. Enfin, dans le cas d'éléments très insolubles sur une large plage de pH, les données varient selon la technique utilisée pour déterminer la solubilité. Il convient donc, dans ce dernier cas, d'associer les barres d'erreur aux données prises en compte, comme dans le cas du titane [Knauss, 2001] et du zirconium [Brown, 2005]. Les limites de solubilité des hydroxydes des éléments constitutifs de la zirconolite sont présentés dans la Figure II-5.

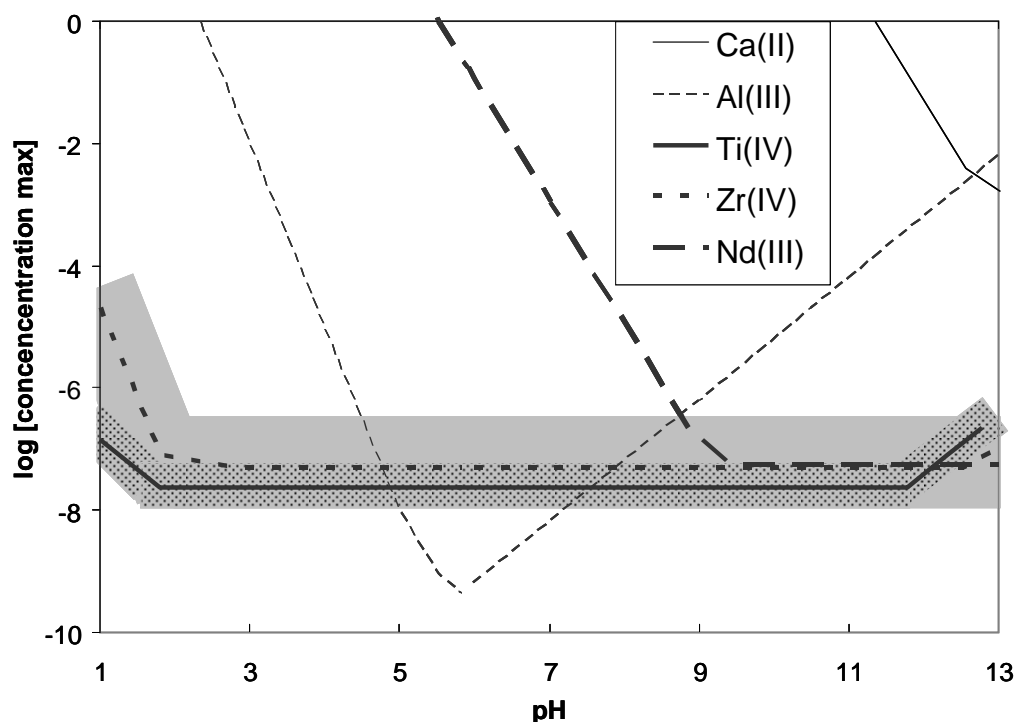


Figure II-5: Solubilité des hydroxydes des différents éléments constitutifs de la zirconolite : Ca^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} et Nd^{3+} . Des barres d'erreurs sont indiquées pour les éléments les plus insolubles sur une large plage de pH (zone grise pour le zirconium et zone en pointillés pour le titane). Pour la solubilité du calcium, le calcul ne tient pas compte de la pression partielle de CO_2 dissoute dans l'eau et pouvant se complexer avec le calcium.

2-2-a-iv) Influence de la taille des grains

Les solides finement divisés présentent une solubilité plus grande que les cristaux de tailles plus importantes ([Sönnhel, 1977] et [Michard, 1989]). Pour les particules de tailles inférieures à 1 µm ou dont la surface spécifique est supérieure à quelques mètres carrés par gramme, l'énergie de surface peut devenir suffisamment importante pour influencer les propriétés de surface. Ainsi, l'enthalpie libre d'un solide dépend des défauts de son réseau tels que les dislocations ou autres hétérogénéités de surface. Ce phénomène a été observé en milieu acide pour des colloïdes d'hydroxyde de zirconium [Cho, 2005].

2-2-b) Notion de perte de masse normalisée

Afin de comparer les résultats obtenus dans différentes conditions étudiées, les pertes de masse et les vitesses de dissolution déterminées d'après les concentrations des différents éléments dans le lixiviat sont normalisées par rapport à la surface du matériau et à la fraction massique de l'élément au sein du solide. La perte de masse normalisée, $PMN(i)$, exprimée en g.m^{-2} , traduit le passage en solution, à un instant donné, de l'élément i . Elle est définie par :

$$PMN(i) = \frac{C_i \times V}{x_i \times S} = \frac{m_i}{x_i \times S} \quad (\text{II-16})$$

Où S : surface spécifique initiale de l'échantillon (m^2) ;

C_i : concentration en espèce i (g.L^{-1}) ;

x_i : fraction massique de l'espèce i dans le solide initial;

V : volume du lixiviat (L)

m_i : quantité en espèce i (g)

La vitesse de dissolution (ou de lixiviation) normalisée du matériau, aussi appelée taux de lixiviation normalisé et notée $R_L(i)$, exprimée en ($\text{g.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$), correspond à la dérivée de la perte de masse normalisée par rapport au temps, dans l'hypothèse où, ni la surface spécifique S du solide, ni la fraction massique x_i ne sont modifiées lors de la dissolution du matériau (équation II-17).

$$R_L(i) = \frac{dPMN(i)}{dt} = \frac{1}{x_i \times S} \times \frac{dm_i}{dt} \quad (\text{II-17})$$

2-2-c) Stœchiométrie et congruence

Une dissolution est qualifiée de *stœchiométrique* si tous les éléments i présents sont relâchés à la même vitesse normalisée. Elle sera à l'inverse dite *sélective* vis-à-vis d'un élément si celui-ci quitte le solide plus rapidement que les autres.

Par ailleurs, la dissolution est appelée *congruente* lorsque les rapports molaires entre les différents éléments constitutifs du matériau sont identiques à ceux présents dans la solution et *incongruente* dans le cas contraire. Dans ce dernier cas, un ou plusieurs éléments précipite(nt) au sein de phase(s) néoformée(s) en aval de la réaction initiale de dissolution.

2-2-d) Evolution du taux de lixiviation

Une courbe de lixiviation peut donc prendre des allures différentes selon le matériau étudié et les conditions opératoires, comme on peut le constater sur la Figure II-6.

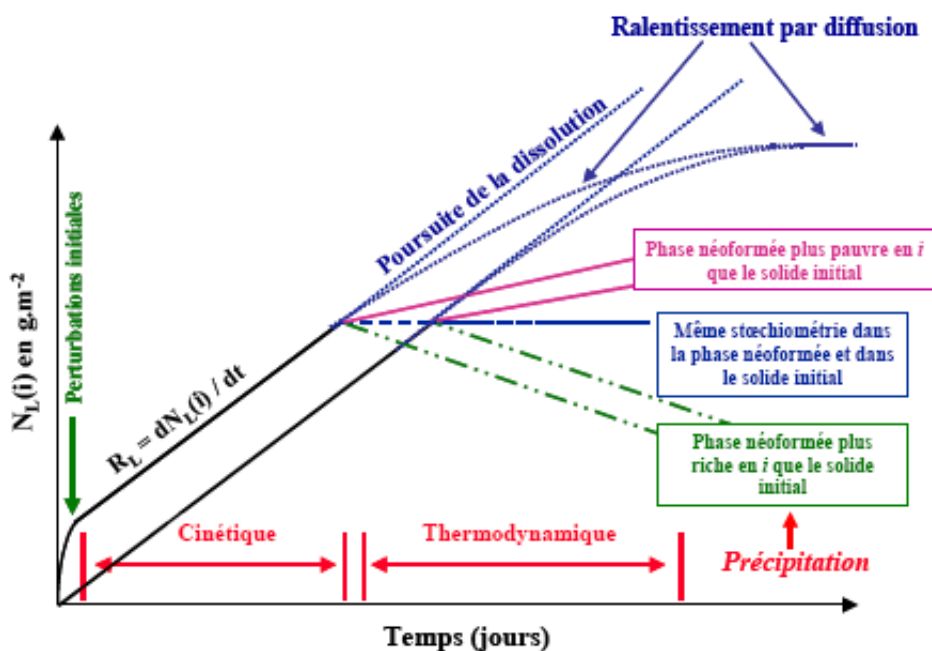


Figure II-6: Evolution de la perte de masse normalisée (notée N_L sur cette figure) d'un élément dans un matériau peu soluble en fonction de la durée de lixiviation [Dacheux, 2006].

On appelle vitesse initiale d'altération, notée V_0 ou R_0 , le taux initial d'altération en début de dissolution. Lors de cette étape, la dissolution est cinétiquement contrôlée.

Cette étape de dissolution initiale est transitoire : la phase néoformée qui précipite à la surface du solide lorsque la saturation du lixiviat est atteinte ralentit le passage en solution des éléments constitutifs du solide (régime thermodynamique). La vitesse (ou taux de lixiviation) diminue alors rapidement vers une vitesse en condition dite de saturation, notée V_t , du fait de

l'établissement d'une limitation diffusive. Pour les espèces arrivées à saturation, cette vitesse peut devenir quasiment nulle ou même négative selon la stœchiométrie de la phase néoformée.

Notons enfin que, pour une espèce i , le ralentissement de la vitesse est retardé dans le cas où cette espèce demeure soluble, ce qui conduit à une phase néoformée appauvrie en i .

2-3 Paramètres influençant la dissolution d'un matériau

2-3-a) Influence du pH de la solution

L'influence du pH sur la vitesse de dissolution d'un matériau a été abondamment étudiée ([Aagaard, 1982], [Chou, bis, 1985], [Blum, 1988], [Östhols, 1994] et [Furrer, 1991]). Dans la plupart des cas, la vitesse de dissolution augmente avec l'acidité du milieu, proportionnellement à l'activité des ions hydronium affectés d'un ordre partiel caractéristique du matériau.

En se plaçant à température constante, le taux de lixiviation normalisé en milieu acide, noté R_H , s'écrit donc :

$$R_H = k_T' \times (a_{H_3O^+})^n = k_T' \times (\gamma_{H_3O^+} \cdot [H_3O^+])^n = k_T'' \times [H_3O^+]^n \quad (\text{II-18})$$

où k_T' est la constante apparente de vitesse normalisée de la réaction. Elle est indépendante du pH, mais elle dépend de la température ;

k_T'' correspond à la constante apparente de vitesse de la réaction. Elle est indépendante du pH, mais elle dépend de la température et de la force ionique du milieu ;

$a_{H_3O^+}$ représente l'activité de H_3O^+ ;

$\gamma_{H_3O^+}$ est le coefficient d'activité de H_3O^+ ;

n est l'ordre partiel de la réaction de dissolution par rapport à H_3O^+ .

Les valeurs de n et de k_T'' sont déterminées expérimentalement à partir de la variation de la vitesse de dissolution avec l'acidité du lixiviat. Pour la plupart des matériaux, la valeur de l'ordre partiel n est généralement comprise entre 0 et 1 [Blum, 1988]. Elle est liée à la concentration en complexe activé formé à la surface du solide lors du processus de dissolution.

Dans le cas de matériaux peu solubles, cela peut se comprendre en termes de variation de la solubilité. En effet, comme l'illustre la Figure II-5, à des pH très acides ou très basiques, les limites de solubilité augmentent : ceci peut s'expliquer par la prédominance d'espèces chargées positivement en milieu acide et par la prédominance d'espèces chargées négativement en milieu basique. Ces espèces étant chargées, elles sont plus solubles dans l'eau, solvant polaire.

2-3-b) Influence de la présence d'un complexant

2-3-b-i) Influence sur la vitesse de dissolution

Par analogie avec le paragraphe 2-1-c) , la variation du taux de lixiviation en fonction de la teneur en complexant peut s'exprimer de la même façon qu'en fonction du pH. A température constante, on peut donc écrire :

$$R_H = k_T' \times (a_L)^n = k_T' \times (\gamma_L \cdot [L])^n = k_T'' \times [L]^n \quad (\text{II-19})$$

où k_T' est la constante apparente de vitesse normalisée de la réaction. Elle dépend de la température ;

k_T'' correspond à la constante apparente de vitesse de la réaction. Elle est indépendante du pH, mais elle dépend de la température et de la force ionique du milieu ;

a_L représente l'activité du ligand L ;

γ_L est le coefficient d'activité du ligand L ;

n est l'ordre partiel de la réaction de dissolution par rapport à l'espèce complexante L.

2-3-b-ii) Influence sur la solubilité des éléments constitutifs

La présence de complexant peut modifier la solubilité de certains éléments. Seulement, il faut tenir compte conjointement des espèces hydroxydes et complexées, et donc déterminer l'espèce complexée prédominante dans les conditions de pH et de concentration en complexe envisagées (comme l'illustre la Figure II-7 dans le cas des fluorures d'aluminium).

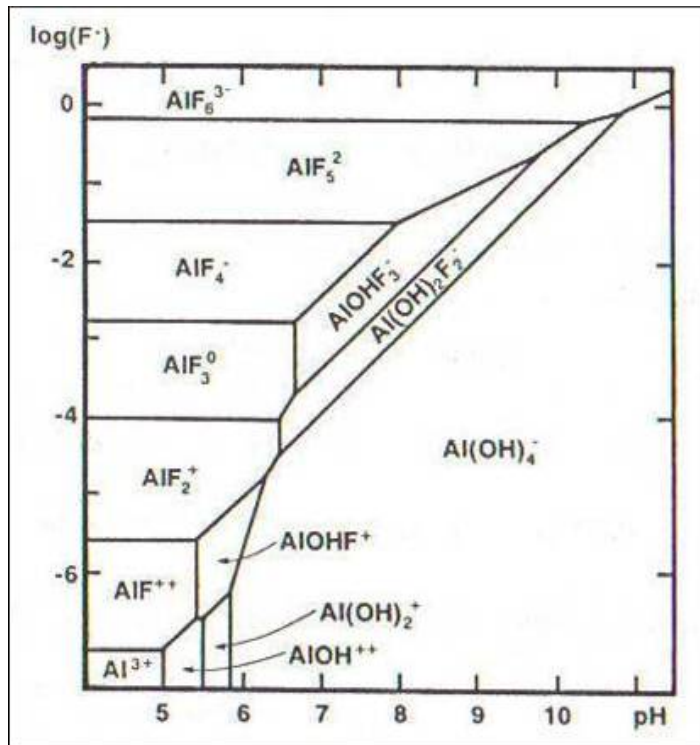


Figure II-7 : Champs de prédominance des complexes fluorures et hydroxydes de l'aluminium dans un diagramme $\log[F^-] = f(\text{pH})$ (d'après [Michard, 1989]).

2-3-c) Influence de la température

L'évolution des diverses constantes d'équilibre prises en compte dans le calcul des limites de solubilité est reliée à l'évolution de l'enthalpie de réaction $\Delta_R G(T)$ comme suit :

$$\Delta_R G(T) = -R.T.\ln\left(\frac{K(T)}{Q(T)}\right) \quad (\text{II-20})$$

Où $Q(T)$ représente le quotient de la réaction.

Dans la plupart des cas, la solubilité des éléments augmente avec la température. Dans de rares cas, la solubilité de certaines espèces diminue lorsque la température augmente : c'est le cas de l'espèce $Nd(HO)^{2+}$, dont l'évolution de la solubilité est présentée sur la Figure II-8.

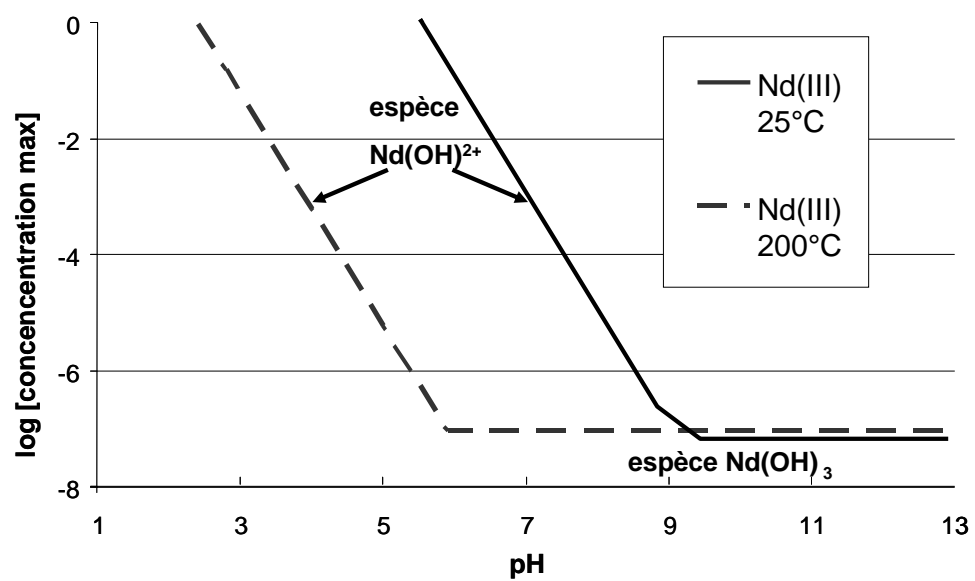


Figure II-8 : Variation de la solubilité du néodyme en fonction du pH, à 25°C et à 200°C [Leturcq, 1998].

3 La radiolyse de l'eau

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, si l'eau interstitielle contenue dans les porosités de la roche naturelle arrivait au contact de la matrice de confinement, elle serait radiolysée par les particules émises lors de la désintégration des radionucléides stockés.

On définit la radiolyse de l'eau comme l'ensemble des processus chimiques initiés par l'interaction entre un rayonnement ionisant (photons, électrons ou particules chargées) et l'eau. Mais, comment ces rayonnements ionisants interagissent-ils avec l'eau ? Et quels sont les mécanismes mis en jeu ? Et enfin quelles sont les grandeurs caractéristiques de ce phénomène et comment varient-elles en fonction du milieu étudié ?

3-1 Historique

La radiolyse de l'eau fut découverte en 1902 par Giesel suite à l'observation de la décomposition de l'eau sous l'influence d'un sel de radium dissous (émetteur α , β et γ) : de telles solutions donnaient lieu à un dégagement permanent de H_2 et de O_2 . On se rendit ensuite compte que de faibles quantités d'hélium étaient également présentes dans ce dégagement : Debiere en conclut que ce gaz d'hélium résultait de la présence des corps radioactifs. Il établit ensuite que l'action sur l'eau pouvait être observée même lorsque la source et la solution n'étaient pas en contact direct, ce qui lui permit de prouver que l'eau se décomposait sous l'effet des rayonnements ionisants. La radiolyse de l'eau se produit donc dans tous les systèmes où sont à la fois présents de l'eau et des rayonnements ionisants.

Dès 1914, Debiere émet l'hypothèse de la dissociation de l'eau en radicaux H^\cdot et HO^\cdot , hypothèse qui fut ensuite validée durant les années 1940. Ces radicaux réagissent entre eux pour former de l'eau, du dihydrogène et du peroxyde d'hydrogène entre autres. A partir de 1960, la technique de la radiolyse pulsée rendit possible l'observation d'espèces instables. Cette technique permit d'ailleurs à Hart et Boag de déterminer l'existence de l'électron hydraté en 1962 [Ferradini, 1999].

3-2 Rappels sur l'interaction rayonnement ionisant - matière.

Dans cette partie, nous allons décrire les modes d'interaction de particules chargées (de type alpha ou protons) avec la matière, en introduisant les grandeurs caractéristiques.

3-2-a) Perte d'énergie dans la matière

Les particules chargées traversent un milieu en perdant graduellement leur énergie. Leur parcours dans ce milieu va dépendre de leur masse m et de leur énergie initiale E .

Le transfert d'énergie se fait par des collisions élastiques avec des électrons du milieu ou les noyaux. La perte d'énergie totale correspond donc à la somme de deux termes :

- La perte d'énergie nucléaire, qui est la perte d'énergie par choc avec les noyaux du milieu ;
- La perte d'énergie électronique provenant des chocs avec les électrons du milieu. Ces collisions conduisent à des excitations électroniques et des ionisations.

Dans le cas particulier de l'eau comme milieu, la contribution de chacun de ces deux termes est représentée sur la Figure II-9, pour des particules alpha de 5 MeV.

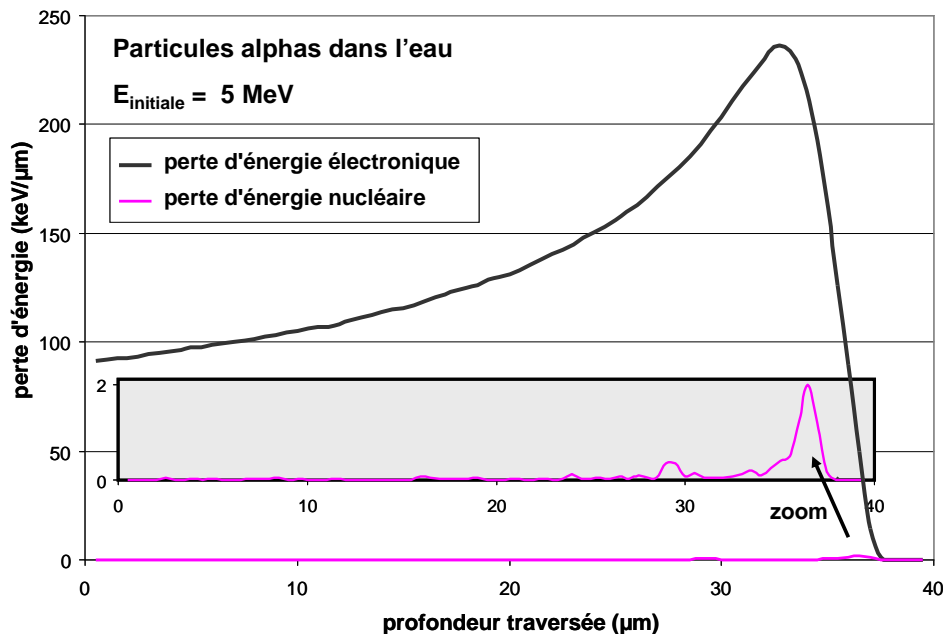


Figure II-9 : Evolution de la perte d'énergie électronique et de la perte d'énergie nucléaire en fonction de la profondeur de pénétration du rayonnement dans l'eau, pour des particules alpha de 5 MeV. Il s'agit d'une simulation effectuée à l'aide du logiciel SRIM [Ziegler, 1985].

Comme on peut le voir sur cette figure, la perte d'énergie nucléaire n'intervient notablement qu'en fin de parcours de la particule, où elle est encore bien inférieure à la perte d'énergie électronique. Dans la suite de cet exposé, nous allons donc nous intéresser uniquement à la perte d'énergie électronique.

3-2-b) Transfert d'énergie linéique (TEL)

Le TEL caractérise la perte d'énergie par ionisation et par excitation. Il est défini comme la perte d'énergie, dE , de la particule chargée par unité de longueur, dx , parcourue dans le milieu traversé. Le TEL s'exprime en J.m^{-1} (unités S. I.) ou plus couramment en $\text{keV}.\mu\text{m}^{-1}$.

Le TEL dépend de la nature de la particule considérée ainsi que de son énergie. Quelques exemples de TEL sont rassemblés dans le Tableau II-2. Notons que le TEL augmente lorsque l'énergie de la particule diminue.

particule	énergie incidente (MeV)	TEL ($\text{keV}.\mu\text{m}^{-1}$)
alphas	1	220
	5	90
	10	60
protons	0,5	40
	3,2	12
	10	5

Tableau II-2 : Valeurs du TEL dans l'eau pour différentes particules ionisantes et différentes énergies, calculées à l'aide du logiciel SRIM [Ziegler, 1985].

3-2-c) Courbe de Bragg

Au fur et à mesure que la particule traverse le milieu, elle perd de plus en plus d'énergie par unité de longueur donc son TEL augmente. La courbe donnant le TEL en fonction de l'énergie (Figure II-10) passe par un maximum puis diminue brutalement. Ce maximum est appelé « pic de Bragg ».

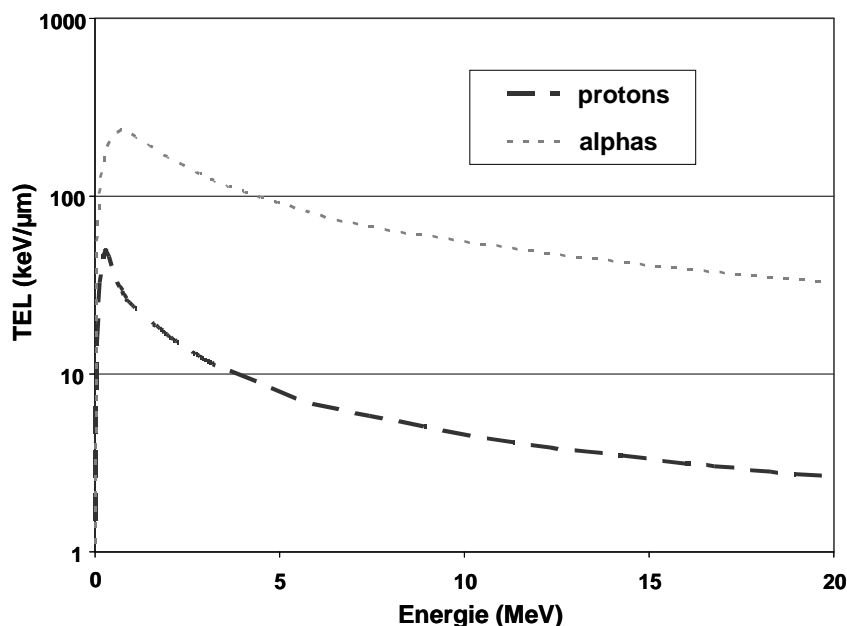


Figure II-10 : Evolution du TEL dans l'eau liquide en fonction de l'énergie pour des particules alpha (pointillés) et des protons (tiretés). Ces courbes ont été obtenues à l'aide du logiciel SRIM [Ziegler, 1985].

3-3 Mécanisme de la radiolyse de l'eau

Dans un premier temps, les espèces sont créées localement autour des traces des particules, formant une distribution spatiale très hétérogène. Puis, les espèces radiolytiques diffusent dans le volume de la solution. On peut distinguer trois étapes :

- l'étape physique
- l'étape physico-chimique
- l'étape chimique : chimie hétérogène puis chimie homogène lorsque toutes les espèces ont diffusé dans tout le volume de la solution.

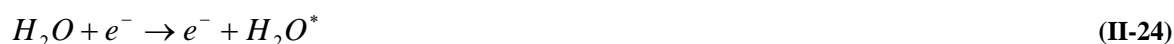
3-3-a) L'étape physique

Lors de l'étape physique, l'énergie de la particule incidente est transférée au système. Le dépôt d'énergie s'effectue sur des temps très courts, inférieurs à 10^{-15} s. Lors de ce dépôt d'énergie, les molécules d'eau sont :

- soit ionisées,



- soit excitées,



Remarque : l'électron de la l'équation II-22 et de l'équation II-24 représente un électron éjecté lors de l'ionisation de l'eau (équation II-21).

Les espèces présentes à l'issu de cette étape physique sont : H_2O^* , H_2O^+ et les électrons de subexcitation électronique [Frongillo,1996].

3-3-b) L'étape physico-chimique

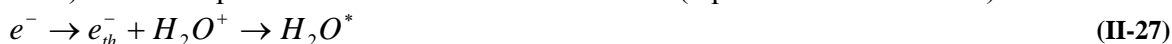
Au cours de l'étape physico-chimique, un équilibre thermique s'établit dans le système. Cette étape, qui a lieu entre $10^{-15}s$ et $10^{-12}s$, consiste en la réorganisation des espèces formées lors de l'étape physique. Dans les paragraphes qui suivent, nous allons détailler le devenir de chaque espèce précédemment formée.

3-3-b-i) Les électrons de subexcitation

Lorsque l'énergie des électrons éjectés lors de l'étape physique est trop faible (quelques eV), ceux-ci se ralentissent lors de collisions en excitant des modes vibrationnels ou rotationnels ([Trupin, 2000] et [Bernas, 1996]). Lorsqu'ils sont thermalisés (leur énergie est alors de l'ordre de 0,025 eV à $T=25\text{ }^{\circ}C$), ils se solvatent (équations II-25 et II-26).



Ce mécanisme est toutefois en compétition avec la recombinaison géminée (équation II-27) et avec le processus d'attachement dissociatif (équations II-28 et II-29).



puis $H_2O^* \rightarrow H_2O + \text{chaleur}$ (35%)



Ce processus d'attachement dissociatif contribuerait au rendement d'hydrogène moléculaire non captable [Frongillo, 1996].

3-3-b-ii) H_2O^+

Les molécules ionisées H_2O^+ qui survivent à la recombinaison géminée effectuent une migration sur une distance moyenne de 1,7 nm, avant de transférer un proton à une molécule d'eau voisine (équation II-30).



Remarque : en ce qui concerne les molécules d'eau ionisées sur la couche la plus profonde, elles se désexcitent en éjectant un électron Auger de 500 eV et deviennent ainsi doublement ionisées [Frongillo,1996]. Elles se dissocient alors selon le mécanisme (équation II-31).



L'atome d'oxygène formé peut ensuite réagir avec une molécule d'eau voisine pour donner de l'eau oxygéné (équation II-32).

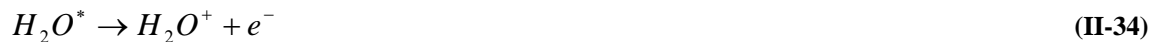
**3-3-b-iii) H_2O^***

Dans le cas de la radiolyse de l'eau liquide, le rôle des molécules excitées est peu important comparé au rôle des molécules ionisées [Cobut, 1998]. La désexcitation de la molécule H_2O^* peut être soit dissociative à 65% soit non dissociative à 35% (désexcitation sous forme de chaleur).

La principale réaction de dissociation conduit à la formation des radicaux $H\cdot$ et $HO\cdot$ par rupture homolytique d'une molécule d'eau excitée (équation II-33).



Deux autres modes de désexcitation dissociative sont décrits dans la littérature. Le premier conduit à la formation de H_2O^+ (équation II-34) et le second aboutit à la formation de dihydrogène et d'oxygène qui réagit rapidement avec une molécule d'eau pour donner le radical $HO\cdot$ (équation II-35) [Frongillo, 1996].

**3-3-b-iv) Bilan**

Suite à ces réorganisations, quelques picosecondes après le passage de la particule, nous sommes en présence des espèces suivantes : e^-_{aq} , H^+_{aq} , $HO\cdot$, $H\cdot$, O^{--} , H_2O_2 , H_2 , $HO\cdot$ et H_3O^+ .

3-3-c) L'étape chimique

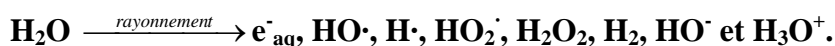
Il s'agit d'une étape de diffusion des espèces radiolytiques. Au cours de cette étape de diffusion, qui dure de 10^{-12} à 10^{-6} s, s'établit une phase de chimie inhomogène au cours de laquelle les espèces radiolytiques créées diffusent et réagissent entre elles jusqu'à ce qu'elles soient distribuées uniformément dans la masse de la solution. Cette étape conduit donc à l'établissement d'un équilibre chimique. Elle peut être divisée en deux parties : la cinétique hétérogène, de 10^{-12} à 10^{-8} s, puis la cinétique homogène, entre 10^{-8} et 10^{-6} s.

Au cours de la phase de chimie hétérogène, des réactions entre radicaux ont lieu dans les grappes. Les grappes sont les zones où ont lieu les ionisations dues au passage de la particule chargée. La concentration en radicaux étant élevée dans cette zone de petite taille, les réactions de recombinaison sont favorisées et conduisent à la formation des produits moléculaires.



On appelle espèces primaires les espèces qui sortent des grappes. Ces espèces vont ensuite diffuser dans la masse de la solution. C'est alors que commence la phase de chimie homogène. Dans la masse de la solution, des réactions entre radicaux de traces différentes pourront avoir lieu, de même que des réactions entre les radicaux et le soluté. La distribution des espèces radiolytiques est considérée comme homogène à partir de 10^{-6} s.

On résume le résultat de la radiolyse de l'eau par l'équation suivante où sont présentés les **produits primaires de la radiolyse** :



L'équation ci-dessus énumère les espèces primaires formées mais ne donne pas la proportion de chacun d'eux. Nous allons donc traiter des rendements radiolytiques et de l'influence de divers paramètres sur ces rendements.

3-4 Rendements radiolytiques

3-4-a) Généralités

Le rendement radiolytique est défini comme la quantité d'espèces formées ou détruites dans le milieu pour une absorption d'énergie égale à 100 eV. Il s'exprime en mol.J^{-1} en unité S.I. mais il est plus couramment exprimé en $\text{molécules.100eV}^{-1}$ ($1\text{molécule.100eV}^{-1} = 1,036.10^{-7}\text{mol.J}^{-1}$).

G_x désigne le rendement radiolytique primaire de l'espèce x. Il s'agit du rendement radiolytique normalement mesuré après une durée de 10^{-6} s, c'est-à-dire après réactions complètes dans les grappes et avant que cette espèce x n'ait pu réagir en dehors de ces zones.

Les rendements des différentes espèces sont reliés entre eux par des équations de conservation : conservation des charges, conservation du nombre d'atomes de H et de O. En combinant ces trois équations de conservation, on obtient :

$$G_{HO\cdot} + 2G_{H_2O_2} + 3G_{HO_2} = G_{e_{aq}^-} + G_{H\cdot} + 2G_{H_2}$$

Ces rendements primaires sont fonction de la nature et de l'énergie du rayonnement, c'est à dire du TEL [Trupin, 2000]. Le Tableau II-3 donne des rendements radicalaires et moléculaires de l'eau neutre à la température ambiante irradiée pour des TEL différents.

Nature du rayonnement	TEL (keV.μm ⁻¹)	Rendements radiolytiques radicalaires		Rendements radiolytiques moléculaires	
		$G_{HO\cdot}$	$G_{e_{aq}^-}$	$G_{H_2O_2}$	G_{H_2}
Protons de 1 MeV	25	1	0,8	0,85	0,55
Protons de 4,5 MeV	9	1,6	1,2	0,7	0,7

Tableau II-3 : Evolution des rendements primaires en molécules/100eV, d'après [Frongillo, 1998]

3-4-b) Influence du TEL

Les rendements radiolytiques varient en fonction du TEL : lorsque le TEL augmente, le dépôt d'énergie augmente le long de la trajectoire de la particule ionisante, ce qui conduit à la formation de grappes de plus en plus proches les unes des autres. Ces grappes finissent par se recouvrir pour ne plus former qu'une trace cylindrique. La densité de radicaux dans la trace d'ionisation est élevée. La probabilité de recombinaison des radicaux entre eux est alors supérieure à la probabilité de diffusion de ces radicaux hors des grappes. Par conséquent, les rendements moléculaires augmentent avec le TEL puisque leur formation provient de la recombinaison des radicaux $H\cdot$ et $HO\cdot$. D'autre part, les rendements radicalaires (e_{aq}^- , $H\cdot$ et $HO\cdot$) diminuent lorsque le TEL augmente.

L'évolution du rendement du radical $HO_2\cdot$ en fonction du TEL est une exception à la règle énoncée ci-dessus : en effet, son rendement augmente avec le TEL. Cependant, dans la littérature, peu de données sont connues pour ce radical et seules des hypothèses ont été émises sur son mécanisme de formation [Trupin, 2000].

L'évolution des rendements en fonction du TEL est présentée sur la Figure II-11. Aux faibles TEL, il existe de nombreux résultats expérimentaux et les mécanismes sont bien compris. Cependant, aux TEL élevés, peu d'expériences ont été réalisées et les rendements radiolytiques ne sont pas connus pour toutes les valeurs de TEL. Les expériences n'ont pas été réalisées sur toute la gamme de TEL annoncée ; les résultats sont donc fragmentaires, malgré ce que semble montrer la Figure II-11.

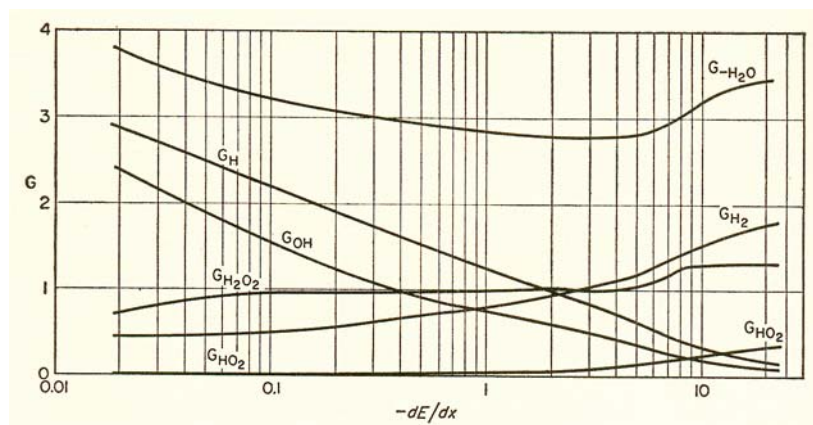


Figure II-11 : Evolution des rendements radiolytiques en molécules/100eV en fonction du TEL (en eV/Å) [Allen, 1961].

3-4-c) Influence de quelques paramètres

3-4-c-i) Influence du pH

Selon le pH de la solution, des équilibres acido-basiques s'établissent et les espèces en présence sont différentes. Ceci entraîne une variation des constantes de diffusion et de la réactivité : par exemple, H^+ diffuse plus vite que e^-_{aq} et $O^{\cdot -}$ est moins réactif que HO^{\cdot} [Ferradini, 1999]. Aux valeurs de pH extrêmes, l'abondance relative des radicaux dans les grappes change, ce qui entraîne une différence de réactivité par rapport à la solution neutre.

Les études réalisées montrent qu'aux pH acides, les résultats concordent. Par contre, en milieu basique, les résultats diffèrent d'un auteur à l'autre. Ceci vient du fait qu'en milieu alcalin, les réactions ne sont pas toutes connues, notamment en ce qui concerne le radical $O^{\cdot -}$ [Ferradini, 1999]. La Figure II-12 indique l'évolution des rendements radiolytiques de différentes espèces en fonction du pH [Hayon, 1968]. On observe qu'entre pH 3 et 12, le rendement de décomposition de l'eau reste constant.

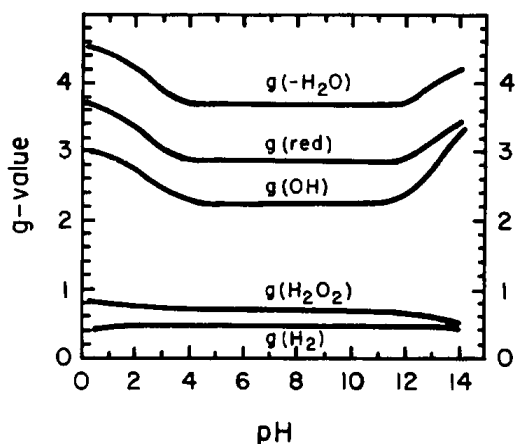


Figure II-12 : Evolution des rendements radiolytiques (en molécules/100eV) en fonction du pH [Hayon, 1968]

3-4-c-ii) Influence de la présence de O_2

O_2 est un gaz soluble dans de nombreux milieux et en particulier dans l'eau. Si on ne prend pas de précaution, la cible irradiée contient de l'oxygène : la concentration en O_2 dans l'eau équilibrée à pression atmosphérique et température ambiante est environ $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

L'atome d'oxygène se caractérise par le fait qu'il peut échanger quatre électrons. La réaction globale s'écrit :



Cette réaction s'effectue souvent avec formation des intermédiaires :



Les potentiels d'oxydoréduction des couples mis en jeu sont les suivants (Tableau II-4) :

couples	E° (V) à pH=7 et à 25°C	E° (V) à pH=0 et à 25°C
$O_2 / O_2^{\cdot -}$	-0,33	-0,05
$O_2^{\cdot -} / H_2O_2$	0,94	1,48
H_2O_2 / HO^{\cdot}	0,46	0,87
HO^{\cdot} / H_2O	2,18	2,59

Tableau II-4 : Potentiels d'oxydoréduction des couples de l'oxygène, exprimés en volts, par rapport au potentiel standard de l'électrode à hydrogène [Ferradini, 1999].

En milieu aéré, on observe la formation de H_2O_2 , un dégagement de H_2 et une consommation de O_2 .

3-4-c-iii) Influence du débit de dose

Le débit de dose est défini comme la dose délivrée par unité de temps et s'exprime en Gy.s^{-1} .

Une augmentation du débit de dose a des effets similaires à celui de l'augmentation du TEL : en effet, lorsque le débit de dose augmente, la densité des événements primaires croît et les grappes se recouvrent. Du fait de l'augmentation de la densité d'ionisation, la concentration en radicaux est élevée dans les grappes. Ceci conduit à une augmentation des recombinaisons. L'augmentation du débit de dose entraîne donc une augmentation des rendements moléculaires et une diminution des rendements radicalaires.

3-4-c-iv) Influence de la température

L'influence de la température sur les rendements radiolytiques n'est, à ce jour, toujours pas clairement expliquée. En fait, plusieurs propriétés de l'eau telles que la viscosité, la constante diélectrique et le produit ionique doivent intervenir [Ferradini, 1999].

Un intérêt tout particulier doit toutefois être accordé aux travaux récents d'Elliot et al. [Elliot, 1993], en milieu neutre entre 20 et 300°C. Les résultats obtenus ont permis d'écrire la dépendance en température de divers rendements radiolytiques. La variation des rendements en fonction de la température semble être linéaire sur cette gamme de température, comme nous pouvons le voir sur la Figure II-13. Nous pouvons également remarquer que les rendements radicalaires augmentent avec la température tandis que le rendement en H₂O₂ diminue. Ceci semble montrer que la distribution des espèces primaires est plus étalée quand la température croît, et donc leur vitesse de diffusion augmente.

Par contre, le rendement en H₂ pose problème puisqu'il semble varier en sens inverse de celui de H₂O₂. Ceci laisse à penser que l'équation II-35 n'est pas à négliger lorsque la température augmente.

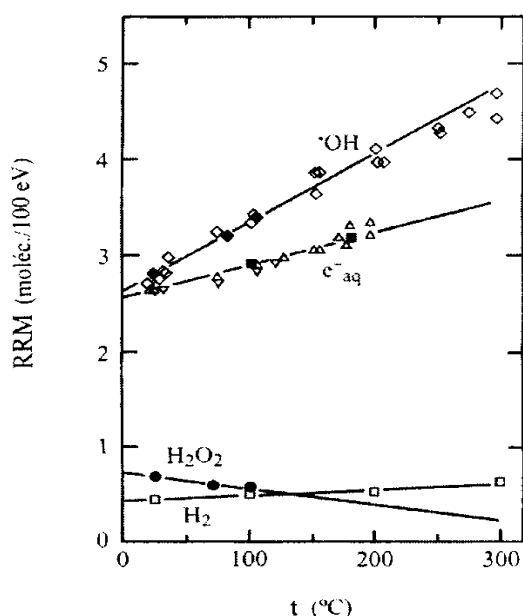


Figure II-13 : Variation des rendements radiolytiques moléculaires (RRM) en fonction de la température pour de l'eau neutre irradiée avec des rayons γ du ^{60}Co ou des électrons [Ferradini, 1999]

3-4-c-v) Influence de la concentration en soluté

Soit un soluté S qui réagit avec un radical R \cdot , issu de la radiolyse de l'eau, pour donner un produit P, selon l'équation (II-43). S va donc capter les radicaux R \cdot qui ne se sont pas recombinés dans les grappes et qui ont diffusé dans la masse de la solution. Nous noterons k_{RR} et k_{RS} les constantes de vitesse des réactions suivantes :



Le pouvoir de capture caractérise l'efficacité avec laquelle le soluté réagit avec le radical. Il est défini comme le produit de la constante de vitesse k_{RS} de la réaction (II-41) et de la concentration en soluté $[S]$. Il s'exprime en s^{-1} . L'inverse de ce produit donne une estimation de la durée de vie du radical en présence du soluté.

Lorsque la concentration en soluté (i.e. capteur) augmente, le radical est capté de plus en plus tôt dans les grappes par le soluté, aux dépens de sa recombinaison avec lui-même. Cela conduit à une diminution de la quantité de produits moléculaires formés. Par exemple, la capture du radical HO entraîne une diminution du rendement en H_2O_2 par compétition entre la réaction de capture et la réaction (II-36).

4 Conclusion sur ce chapitre

Les données bibliographiques rappelées dans ce chapitre vont nous servir de base pour l'étude qui va suivre. En effet, nous avons vu les deux méthodes de synthèse de la zirconolite ainsi que la structure obtenue. La zirconolite utilisée au cours de cette étude a été synthétisée par frittage. Elle possède une structure monoclinique-2M. Sa formule brute est la suivante : $\text{Ca}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{ZrTi}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_7$, ce qui correspond à une charge de 10 % en oxyde de néodyme, élément simulant la présence des actinides mineurs.

Nous nous sommes ensuite intéressés aux différentes approches concernant les mécanismes de dissolution des minéraux. Dans le cas particulier de la zirconolite, matériau peu soluble, il était nécessaire de définir la notion de vitesse de dissolution (ou taux de lixiviation) et de solubilité.

Enfin, nous avons détaillé les principaux mécanismes de la radiolyse de l'eau ainsi que les grandeurs caractéristiques de ce phénomène.

Beaucoup d'études ont été menées sur la zirconolite : lixiviation, comportement sous irradiation d'ions lourds, dopage aux ions radioactifs ont notamment été étudiés. Les principaux résultats bibliographiques sont exposés dans la première partie du chapitre IV. Cependant, aucun de ces travaux ne couple simultanément l'étude de la lixiviation de la zirconolite en condition radiolytique. Or, si on se replace dans le contexte du stockage des actinides mineurs, l'arrivée de l'eau au contact du colis de déchets est envisagée après une période de plusieurs milliers d'années. Au-delà de cette durée, une zirconolite contenant initialement 10 % en masse d'actinides mineurs, dans les proportions dans lesquels ils sont présents dans les déchets C (56 % de ^{237}Np , 40 % de ^{243}Am et 4 % de ^{247}Cm) émettrait hors de sa structure environ 4×10^5 alphas. $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Ces alphas, d'une énergie moyenne de 5 MeV, induiraient la radiolyse de l'eau au contact de la zirconolite.

Les chapitres qui vont suivre vont donc détailler les résultats obtenus lors de l'étude des effets de la radiolyse de l'eau sur la dissolution de la zirconolite. La mise en place de cette étude, dont la méthodologie est présentée dans le chapitre suivant, a nécessité quelques choix. Nous nous sommes placés en milieu aéré de façon à ne pas faire varier la pression partielle de O_2 dans l'eau. Nous avons également choisi un flux de particules constant et environ 10^5 fois plus élevé que celui prévu en condition de stockage de façon à exacerber l'influence de la radiolyse de l'eau sur la lixiviation de la zirconolite. Enfin, nous avons tenu compte de la température en condition de stockage : en effet, dans le bassin parisien, la température moyenne annuelle est de 10 °C avec des minima de -2 °C en hiver et des maxima de 24 °C en été. Dans cette zone, le gradient géothermal, de 2,3 °C par 100 m, est plus faible que la moyenne, ce qui induit une température moyenne en condition de stockage de 22 °C [ANDRA bis, 2005], avec des extrema allant de 10 °C (en hiver) à 36 °C (en été). Après stockage du colis de déchets, la température initiale au niveau de ce colis est de 50 °C, puis augmente au cours des 100 premières années jusqu'à 90 °C, et enfin rediminue pour atteindre 50 °C environ après 10 000 ans. La température géothermale est atteinte après 100 000 ans de stockage [ANDRA bis, 2005]. Au cours de cette étude, nous nous sommes placés à deux températures différentes, 20 °C et 50 °C, de façon à tenir compte de la température en condition de stockage lorsque l'eau arrivera au contact du colis de déchets, dans 10 000 ans ou bien plus tard.

Chapitre III : Matériel et méthode

L'objectif de ce chapitre est de présenter la méthodologie suivie au cours de cette étude et notamment de détailler les moyens mis en place au niveau de la préparation des échantillons, de leur lixiviation sous radiolyse, et enfin des analyses post-radiolyse.

1 Méthodologie

Les différentes étapes du protocole expérimental sont illustrées sur la Figure III-1.

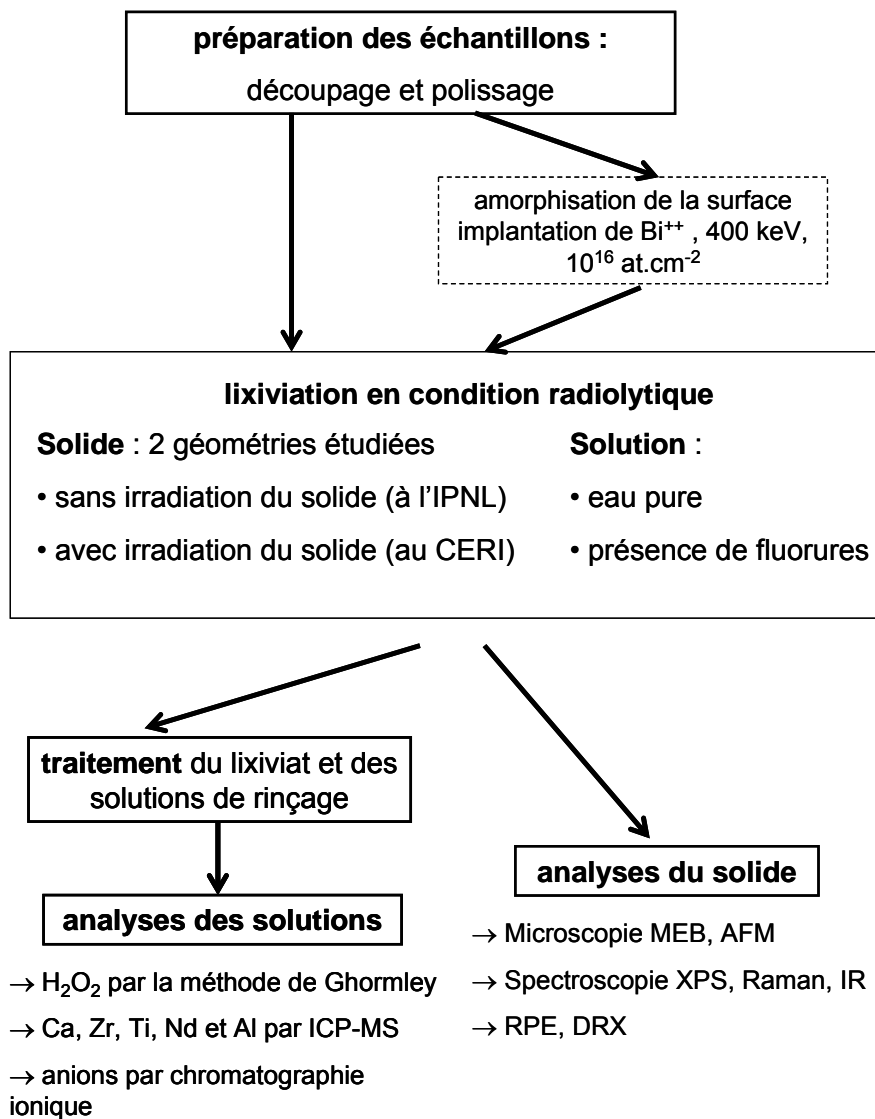


Figure III-1 : Description schématique du protocole expérimental mis en place pour étudier les effets de la radiolyse de l'eau sur la durabilité chimique de la zirconolite.

La première étape de ce protocole concerne la préparation des échantillons : le découpage et le polissage de la surface.

Certaines cibles sont ensuite amorphisées de façon à étudier les effets de l'amorphisation de la surface sur son altération en condition radiolytique.

Nous avons choisi d'étudier les effets de la radiolyse de l'eau sur la lixiviation de la zirconolite en irradiant l'eau de façon externe. Deux géométries ont été étudiées.

Dans la première géométrie, le faisceau de particules entre directement dans l'eau et s'arrête avant d'atteindre la surface de la zirconolite : le solide n'est donc pas directement irradié. On étudie uniquement l'influence de la radiolyse de l'eau. Ces expériences ont été réalisées à l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon (IPNL).

Dans la deuxième géométrie, le faisceau de particules chargées traverse l'échantillon de zirconolite et induit la radiolyse de la solution sur la face opposée de l'échantillon. Cette fois-ci, on étudie de façon couplée l'influence de la radiolyse de l'eau et de l'irradiation du solide. Ces expériences ont été réalisées au Centre d'Etudes et de Recherches par Irradiation (CERI).

La comparaison des résultats obtenus avec ces deux géométries d'expériences permettra d'évaluer l'influence de différents paramètres sur la dissolution de la zirconolite, dont :

- l'irradiation du solide,
- la valeur du Transfert d'Energie Linéique à l'interface eau / zirconolite.
- la formation de radicaux à l'interface eau / zirconolite

Les lixiviations ont été réalisées dans deux types de solutions : dans l'eau pure et dans de l'eau contenant des complexants des éléments constitutifs de la zirconolite.

Une fois les expériences d'irradiation réalisées, les solutions lixiviées ainsi que les solutions de rinçage sont récupérées puis traitées, de façon à analyser les relâchements des cations constitutifs de la zirconolite, les anions présents en solution, et un des produits de la radiolyse de l'eau : le peroxyde d'hydrogène (voir le paragraphe 4).

Les échantillons de zirconolite sont analysés par diverses techniques d'analyse du solide de façon à observer et caractériser la surface altérée, et de façon à évaluer les éventuels effets de l'irradiation du solide dans le cas des expériences réalisées au CERI (voir le paragraphe 5).

Les données concernant les expériences effectuées sous irradiation sont comparées aux expériences de référence correspondantes.

2 Préparation des échantillons de zirconolite

Les échantillons de zirconolite dopés au néodyme utilisés pour ces expériences ont été synthétisés par le Laboratoire d'Etude de Matériaux Céramiques pour le Conditionnement du CEA Valrho à Marcoule. Le matériau brut se présente sous la forme d'un cylindre de 23 mm de diamètre et de 5 à 10 mm d'épaisseur. Ces cylindres sont ensuite découpés puis polis au micron par l'entreprise PRIME Verre (Montpellier) selon deux formes :

- des cylindres de 23 mm de diamètre et de 2 à 3 mm d'épaisseur, polis sur les deux faces, utilisés lors des expériences effectuées à l'IPNL ;
- des cylindres de 8 mm de diamètre et environ 420 μm d'épaisseur, utilisés lors des expériences effectuées au CERI. Ces échantillons sont polis au micron sur une face et doucis sur l'autre. Leur épaisseur est ensuite mesurée en trois points de la surface et au centre de la pastille par un comparateur d'épaisseur.

2-1 Protocole de polissage

Les échantillons de 23 mm de diamètre et 2 à 3 mm d'épaisseur utilisés à l'IPNL, peuvent être repolis et réutilisés pour plusieurs expériences. Le protocole de repolissage est décrit dans le Tableau III-1.

Etant donné que la zirconolite est un matériau présentant une très bonne résistance à l'altération, on s'attend à ce que l'épaisseur de la couche altérée soit de l'ordre de la dizaine ou de la centaine de nanomètres : il s'agit donc de reprendre la surface de la zirconolite uniquement sur les premiers microns. De ce fait, le polissage commence à une rugosité de 9 μm .

	type de tapis	granulométrie pâte diamantée	temps de polissage sous eau	force appliquée
étape 1	ultrapad	9 μm	25 min	3 N
étape 2	RAM II	6 μm	15 min	2 N
étape 3	ultrapol	3 μm	15 min	2 N
étape 4	RAM	1 μm	maximum 5 min	1,5 à 2 N

Tableau III-1 : Description des différentes étapes du protocole mis en place pour le repolissage des échantillons de zirconolite.

2-2 Détermination de la surface spécifique

La mesure de la surface spécifique a été réalisée par N. Clavier (groupe de radiochimie, Institut de Physique Nucléaire d'Orsay). Elle a été déterminée à l'aide d'un appareil COULTER SA 3100 selon la méthode BET impliquant un processus d'adsorption d'azote. Les échantillons ont été soumis à un dégazage à 100 – 150 °C avant d'effectuer les mesures de manière à éliminer les traces d'eau adsorbée à la surface du solide.

Il a été trouvé que la quantité d'azote adsorbée était en dessous de la limite de détection de l'appareil, ce qui montre que la surface spécifique est très proche de la surface géométrique. Par la suite, la surface active considérée sera la surface géométrique.

2-3 Amorphisation de la surface par implantation ionique

En condition de stockage géologique, chaque réaction de désintégration alpha d'un actinide mineur va entraîner un endommagement de la structure du matériau de confinement. Il est donc intéressant d'étudier l'effet de l'amorphisation de la surface de la zirconolite sur sa dissolution en condition radiolytique.

2-3-a) Mécanismes d'amorphisation de la structure

Chaque désintégration conduit d'une part à l'émission d'une particule alpha et d'autre part à l'émission d'un noyau de recul. L'énergie du noyau de recul est de l'ordre de 80 à 100 keV. Ce noyau de recul déplace entre 1 000 et 2 000 atomes sur son parcours. Chaque noyau de recul crée ainsi une trace amorphe, de l'ordre de 3 nm de diamètre et jusqu'à environ 40 nm de longueur. C'est par le recouvrement progressif de ces traces que la structure cristalline initiale s'amorphise [Advocat, 2002].

L'alpha émis lors de la désintégration a une énergie voisine de 4,5 MeV. Cette particule dissipe son énergie par excitation électronique (ionisation). Sur la fin de son parcours, une centaine d'atomes est déplacée. Néanmoins, plus de 90 % des déplacements atomiques, conduisant à l'amorphisation de la structure, sont occasionnés par les noyaux de recul. L'amorphisation devient complète à partir d'un certain seuil correspondant à environ 5×10^{18} désintégrations alpha par gramme de zirconolite, en l'absence de restauration thermique [CEA, 2001]. Notons qu'un gramme de zirconolite correspond à $1,69 \times 10^{21}$ atomes. Si on considère qu'une désintégration conduit au déplacement de 2 000 atomes pour le noyau de recul et au déplacement de 100 atomes pour la particule alpha émise, alors le nombre de déplacements par atome dans la zirconolite (*dpa*) vaut 6,2 d'après l'équation suivante :

$$dpa = \frac{5 \times 10^{18} \times 2100}{1,69 \times 10^{21}} \quad (\text{III-1})$$

2-3-b) Choix des conditions d'amorphisation

Au cours de cette étude, nous avons choisi d'amorphiser la surface de la zirconolite par implantation ionique. Ces implantations ont été réalisées sur l'implanteur de l'IPNL dont la tension d'accélération varie de 70 kV à 400 kV. Le principe de fonctionnement de cet implanteur est décrit dans l'annexe A.

Nous allons maintenant nous intéresser au choix des conditions d'implantation.

2-3-b-i) Choix de l'élément et de la profondeur d'implantation

L'élément implanté doit être un ion lourd de façon à créer le plus de dégât possible sur son passage : nous avons choisi le bismuth. Cet élément doit être implanté le plus profondément possible de façon à ne pas interagir avec l'altération de surface.

Une simulation, à l'aide du logiciel SRIM [Ziegler, 1985], d'implantation d'ions Bi^{++} à 800 keV (énergie maximale de l'implanteur de l'IPNL, pour des particules doublement chargées) est présentée sur la Figure III-2.

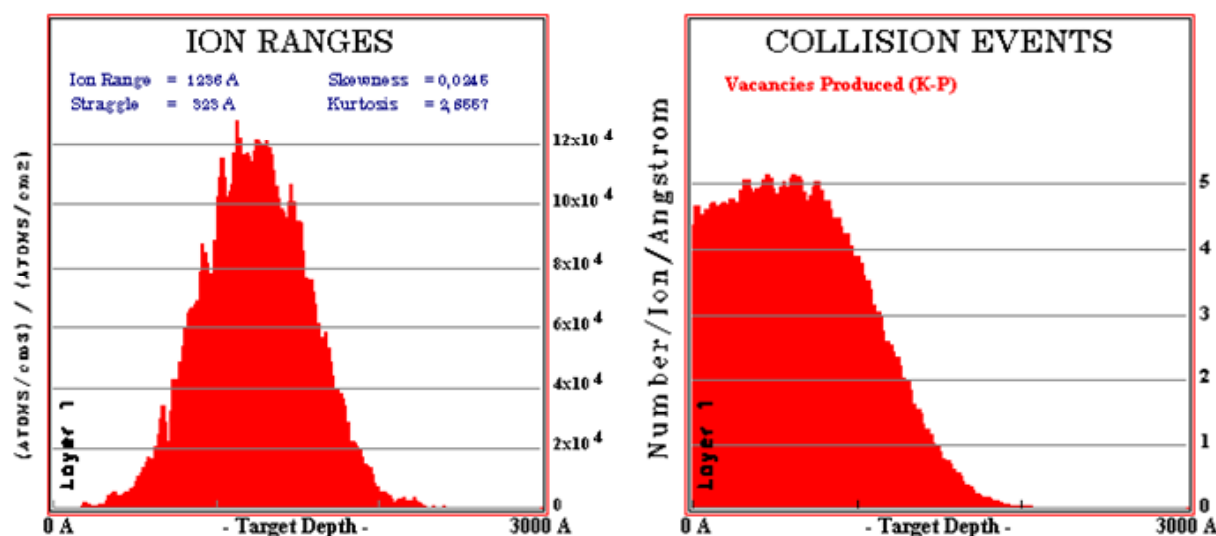


Figure III-2 : Simulation d'une implantation de bismuth à 800 keV à l'aide du logiciel SRIM [Ziegler, 1985]. La figure de gauche représente le profil d'implantation en (atomes implantés / Å / ion incident). Cette unité de concentration ne dépend pas de la dose d'implantation. La figure de droite représente le profil des défauts créés par l'implantation du bismuth.

Sur la figure de gauche, on peut voir que le parcours projeté est de 124 nm et que la déviation standard est de 32 nm. Cette figure indique également qu'il n'y a pas d'ion bismuth en extrême surface. Par contre, sur la figure de droite, nous pouvons voir que la cascade de collisions induite par les ions bismuth présente un maximum décalé vers la surface par rapport au profil d'implantation. Le maximum des défauts induits par l'implantation est quasiment constant sur les 80 premiers nanomètres de profondeur. Il y a donc bien création de dégâts à la surface.

2-3-b-ii) Choix de la dose d'implantation

La précédente simulation de l'implantation d'ions Bi^{++} à 800 keV par le logiciel SRIM [Ziegler, 1985] indique un nombre de déplacements par ion (dpi) de 6223. Cette valeur correspond à l'aire sous la courbe représentant le profil des collisions créées par implantation du bismuth (Figure III-2 à droite).

Pour calculer la dose minimale d'implantation conduisant à l'amorphisation de la structure, il faut tenir compte du nombre de déplacements par atome (dpa), du nombre de déplacements par ion Bi^{++} implanté (dpi), de la masse volumique de la zirconolite (ρ) exprimée en at.cm^{-3} et du parcours projeté d'implantation (R_p) selon la relation suivante :

$$dose = \frac{dpa \times \rho \times R_p}{dpi} \quad (\text{III-2})$$

Après calcul, on obtient une dose implantée minimale de $1,1 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$. Nous avons choisi d'implanter une dose de $10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$ pour être certain d'obtenir une amorphisation totale de la surface de la zirconolite.

La concentration atomique, pour une dose d'implantation donnée, est obtenue à partir de l'unité donnée par SRIM (atomes implantés / Å / ion incident) en calculant le rapport des ions implantés sur la somme des atomes présents dans la matrice, comme illustré par la relation (III-3).

$$C = \left(\frac{Y \cdot \phi}{Y \cdot \phi + \frac{x \cdot d \cdot N_A}{M \cdot 10^8}} \right) \cdot 100 \quad (\text{III-3})$$

avec :

C : concentration locale de l'élément implanté (en % atomique)

Y : concentration locale simulée par SRIM (en atomes implantés / Å / ions incidents)

ϕ : dose d'implantation (en at.cm^{-2}). Ici, il s'agit de $10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$

x : nombre d'atomes dans la matrice (11 dans le cas de $\text{Ca}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{ZrTi}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_7$)

d : masse volumique de la matrice ($d_{\text{zirconolite}} = 4,63 \text{ g.cm}^{-3}$)

M : Masse molaire de la matrice ($M_{\text{zirconolite}} = 355,68 \text{ g.mol}^{-1}$)

N_A : Nombre d'Avogadro (soit $6,02 \times 10^{23} \text{ at.mol}^{-1}$)

10^8 : représentant le facteur de changement d'unité pour passer des centimètres au angströms.

Le résultat de ce changement d'unité est présenté sur la Figure III-3.

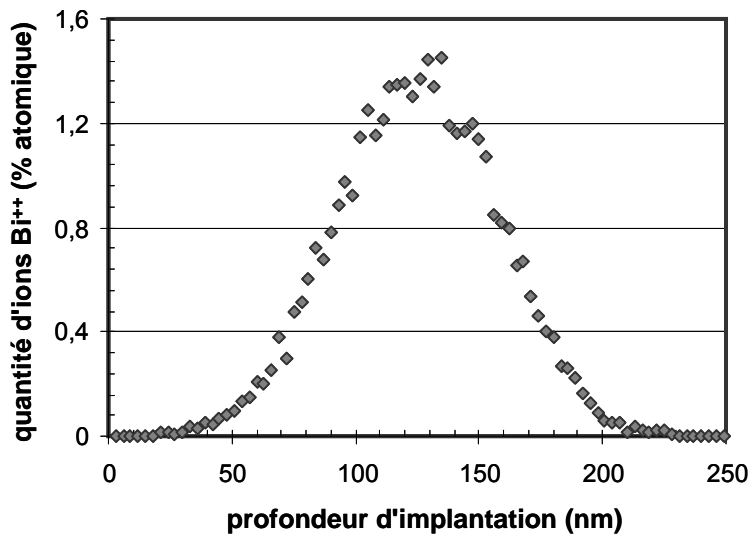


Figure III-3 : Profil de répartition d'ions Bi³⁺ implantés à 800 keV et à une dose de 10^{16} at.cm⁻², obtenu d'après la simulation SRIM (Figure III-2 à gauche) à l'aide de la relation (III-1).

Sur cette figure, pour une dose d'implantation de 10^{16} at.cm⁻², on constate que la concentration maximale de bismuth implanté est inférieure à 1,5 % atomique.

3 Moyens d'irradiation

Deux géométries ont été utilisées. La première géométrie permet uniquement d'étudier l'influence de la radiolyse de l'eau sur l'altération à la surface de la zirconolite. Dans la deuxième géométrie, c'est l'influence couplée de la radiolyse de l'eau et de l'irradiation du solide qui est étudiée. Dans cette partie, les deux géométries vont être successivement présentées.

3-1 Première géométrie : étude de l'effet de la radiolyse de l'eau

Ces expériences ont été réalisées sur la voie de faisceau extrait de l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'IPNL. Le principe de fonctionnement de ce type d'accélérateur est décrit dans l'annexe A.

Cette étude a nécessité la mise en place d'une cellule d'irradiation spécifique permettant l'étude de la radiolyse de l'eau et venant s'adapter au bout de la voie de faisceau extrait.

3-1-a) Utilisation de la voie de faisceau extrait de l'IPNL

Une voie de faisceau extrait est une voie de faisceau d'ions extraits à l'air ou dans une autre atmosphère (liquide ou gazeuse). Elle peut être utilisée à des fins d'analyse par faisceau d'ions, ou comme moyen d'irradiation de matière (solides, liquides ou gaz). C'est cette dernière application qui a été mise en œuvre au cours de cette thèse.

La voie de faisceau extrait de l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'IPNL a été mise en place récemment pour des études portant sur la corrosion du fer sous radiolyse (travail de thèse de S. Lapuerta) et sur l'inhibition de la production de H_2 radiolytique dans les déchets nucléaires de type « enrobés bitumineux » (travail de thèse de C. Pichon).

Cette voie de faisceau extrait est décrite sur la Figure III-4. La fenêtre d'extraction du faisceau du vide à l'air est en Havar. Il s'agit d'un alliage de cobalt, de chrome, de nickel et de fer, choisi pour sa résistance à la rupture. En effet, cette fenêtre doit résister à la différence de pression entre le vide de la voie de faisceau (inférieure à 10^{-3} Pa) et l'atmosphère. Les dimensions de cette feuille doivent répondre à de sévères exigences : étanchéité au vide, surface d'extraction du faisceau importante (supérieure à 3 cm^2), faible épaisseur afin de minimiser le ralentissement du faisceau et tenue sous irradiation. Pour cette étude, une épaisseur de Havar de $9\text{ }\mu\text{m}$ a été choisie de façon à accommoder au mieux les contraintes précédemment énoncées.

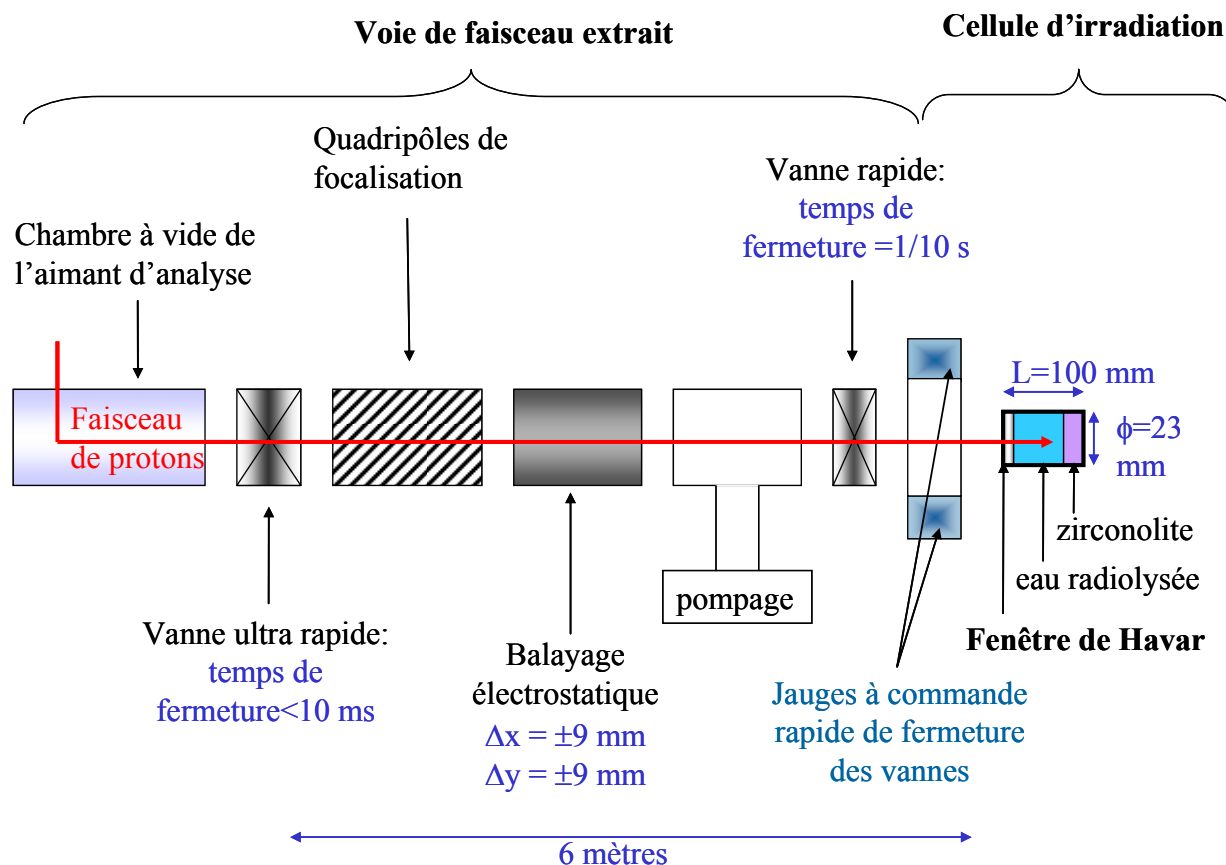


Figure III-4 : Schéma de la voie de faisceau extrait installée auprès de l'accélérateur Van de Graaff de l'IPNL.

Juste avant l'extraction du faisceau, cette voie comporte un système de pompage équipé d'une pompe turbomoléculaire permettant le maintien de la pression résiduelle à une valeur inférieure à 10^{-3} Pa . Afin de limiter les conséquences d'une rupture de la fenêtré de sortie pouvant occasionner une remontée du vide dans la voie de faisceau, une jauge de pression à réponse rapide a été placée au voisinage de la fenêtré de sortie. Elle commande une vanne à action ultra rapide (temps de fermeture $\approx 7 \text{ ms}$). Celle-ci est positionnée à une distance de six mètres en amont de la fenêtré de sortie. Ainsi, cette vanne se sera fermée avant l'arrivée de la perturbation et protégera l'accélérateur de toute entrée d'air. De plus, afin de limiter les conséquences d'une entrée d'air sur le système de pompage de la voie, une vanne rapide (temps de fermeture $\approx 1/10 \text{ s}$) a été interposée entre la fenêtré et ce dernier.

Dans le cas de l'irradiation de liquides, une simple défocalisation du faisceau ne permet pas d'obtenir une dose d'irradiation répartie de façon homogène. De ce fait, un système de balayage du faisceau a été mis en place. Ce système électrostatique est constitué de plaques de déflexion horizontales et verticales. Ces plaques sont alimentées par des hautes tensions alternatives pilotées par des générateurs de fonctions sinusoïdales. Les fréquences des sinusoïdes générées sont choisies pour réaliser un balayage homogène. Ce système est placé juste avant la fenêtré d'extraction. Il assure une irradiation uniforme sur toute la surface balayée, pouvant atteindre jusqu'à 15 mm par 15 mm pour un faisceau de protons de 3 MeV . **Dans le cadre de cette étude, la surface balayée est un carré de 9 mm de côté.** Ceci correspond à la génération d'une tension de $4,8 \text{ kV}$ horizontalement et verticalement.

La mesure du courant reçu par la cellule irradiée est généralement impossible à réaliser directement dans la cellule d'irradiation car les particules chargées s'arrêtent dans l'eau qui est un mauvais conducteur. Pour palier à cela, un « beam chopper » a été installé sur la voie de faisceau extrait juste avant la fenêtre d'extraction du faisceau. Il est constitué de deux fils métalliques fixés à 180 degrés sur un bras isolé tournant perpendiculairement au faisceau avec une vitesse constante de l'ordre de 10 tours par seconde. Le calibrage est réalisé par comparaison entre l'intensité captée par les fils et l'intensité reçue par une plaque métallique escamotable entourée d'un repousseur d'électrons polarisé négativement.

3-1-b) Choix des particules incidentes

Lors de ces expériences, la nature et l'énergie de la particule choisie pour induire la radiolyse de l'eau doit être proche des particules alphas émises lors de la désintégration des actinides mineurs (énergie moyenne de 4,5 MeV). D'autre part, le faisceau de particules chargées doit s'arrêter dans l'eau le plus près possible de la surface de la zirconolite.

En pratique, l'accélérateur Van de Graaff de l'IPNL ne peut pas atteindre une énergie supérieure à 3,6 MeV environ. De ce fait, si on choisit de radiolyser l'eau avec des particules alpha, l'énergie maximale pouvant être atteinte par ces particules est de 7,2 MeV, ce qui correspond à un parcours projeté dans l'eau de 60 μm . Il n'est cependant pas envisageable techniquement de mettre en place un dispositif expérimental comportant une si fine épaisseur d'eau radiolysée.

Les expériences de radiolyse ont donc été effectuées avec des protons de 3,63 MeV. Ce choix se justifie par le fait que les particules alpha et les protons interagissent de la même façon avec la matière et présentent des valeurs de rendements radiolytiques proches (voir chapitre II-3). Dans ce cas, après extraction par la fenêtre en Havar, le faisceau de protons émerge dans l'eau avec une énergie de 3,18 MeV où il s'arrête après un parcours moyen de 162 μm comme le montre le calcul réalisé avec le logiciel SRIM et illustré par la Figure III-5.

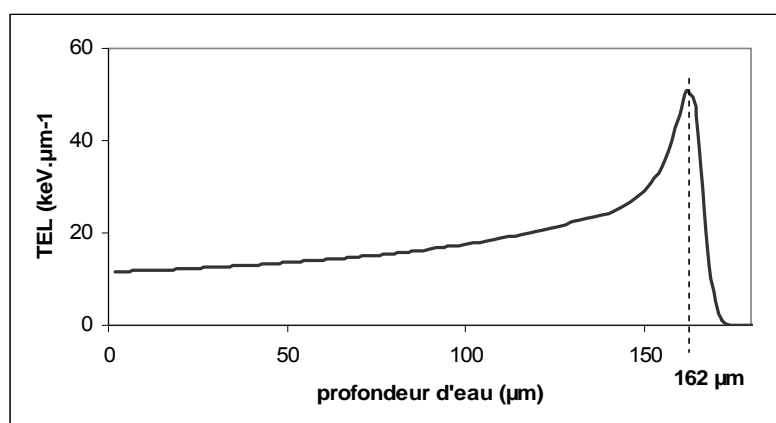


Figure III-5 : Evolution du TEL en fonction du parcours des protons dans l'eau. Cette figure a été obtenue à l'aide du logiciel SRIM [Ziegler, 1985]. Notons que le parcours maximum des protons est de 172 μm et que 3 % des particules présentent un parcours supérieur ou égal à 170 μm .

3-1-c) Mise en point de la cellule d'irradiation

La mise au point de cette cellule a nécessité un travail important. En effet, un certain nombre de défis étaient à relever dans sa conception, de façon à pouvoir induire la radiolyse de l'eau près de l'interface eau / zirconolite. Voyons dans la suite de ce paragraphe comment ont été relevés ces divers défis.

L'épaisseur d'eau irradiée devait être très fine, compte tenu du parcours des protons de 162 μm . Ceci impose donc de pouvoir :

- Minimiser et contrôler la déformation de la fenêtre d'extraction en Havar. Pour cela, une grille microperforée d'une épaisseur de 500 μm a été placée au contact de la fenêtre en Havar. Les caractéristiques de cette grille (déformation et transparence) sont détaillées dans le paragraphe 3-1-d) ;
- Ajuster l'épaisseur de la lame d'eau radiolysée. Ceci a été réalisé en disposant des cales d'épaisseur précise entre la fenêtre d'extraction et l'échantillon de zirconolite ;
- S'assurer que les bulles de gaz formés sous radiolyse puissent s'évacuer de la lame d'eau radiolysée. Cette condition a nécessité la mise en place d'une circulation fermée d'eau assurée par une pompe péristaltique.

Nous avons été capable de reproduire les conditions de température imposées par la conception du stockage géologique, à l'interface surconteneur / milieu géologique, dans quelques milliers d'années : après une période de plus de 10 000 ans, la température sera comprise en moyenne entre 20 et 50 °C [ANDRA bis, 2005]. Un système de chauffage homogène et contrôlé a donc permis de travailler à 50 °C. Sa mise en place est décrite dans le paragraphe 3-1-e) .

Il était également nécessaire que le dispositif expérimental soit le plus inerte possible chimiquement, compte tenu de la faible altérabilité de la zirconolite dans l'eau. Pour cela :

- L'intérieur de la cellule ainsi que la surface du Havar en contact avec l'eau ont été dorés de façon à minimiser les éventuels relâchements d'ions métalliques en solution. Le dépôt d'or sur la cellule, d'une épaisseur de l'ordre de 10 μm , a été réalisé par électrodéposition. Par contre, le dépôt d'or sur la feuille de Havar devait être bien plus fin de façon à minimiser le ralentissement du faisceau de protons. Cette fenêtre a donc été métallisée par pulvérisation cathodique, ce qui a conduit à un dépôt d'or d'une épaisseur de l'ordre de 130 nm.
- La cellule a été construite en laiton car ce matériau assure une bonne adhésion du dépôt d'or.
- Les tubes de la circulation d'eau et les cales en téflon alors que les tubes de la pompe péristaltique ont été choisis en silicone car ces polymères relâchent peu en solution.

Le volume d'eau radiolysée devait être suffisant pour permettre d'effectuer diverses analyses de solution après irradiation. Un réservoir a donc été inséré dans le système de circulation de façon à ajuster le volume de solution irradiée. Le volume choisi est de 25 mL car ce choix induit un rapport « surface irradiée » sur « volume de solution », noté S/V, de $0,032 \text{ cm}^{-1}$, comparable à celui imposé dans le cas des expériences réalisées au CERI (voir paragraphe III-3-2-c).

La cellule ainsi définie a été réalisée par le bureau d'études et l'atelier de l'IPNL, avec l'aide de A. Chevarier. Les défis présentés ci-dessus ont pu être relevés ! Un schéma de la cellule d'irradiation est présenté sur la Figure III-6. Il permet de voir la disposition des différentes pièces qui la constituent.

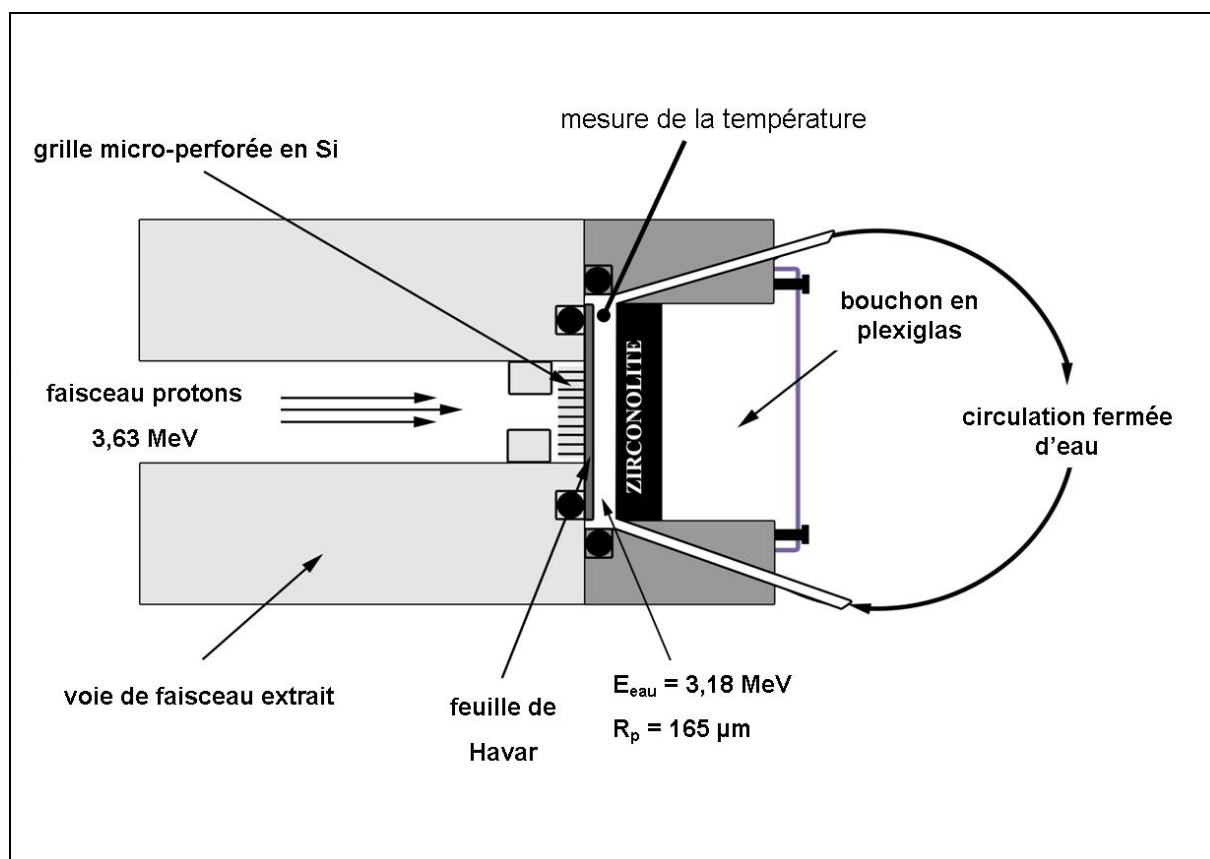


Figure III-6 : Schéma de la cellule d'irradiation en laiton. Pour plus de clarté, les cales en Téflon, situées dans la lame d'eau entre le Havar et la surface de la zirconolite, ne sont pas représentées.

La Figure III-7 permet de visualiser l'ensemble du dispositif d'irradiation (cellule et circulation). Notons que la circulation de l'eau au niveau de la pompe péristaltique comporte deux tubes en dérivation comprimés successivement par huit galets, de manière à minimiser les à-coups liés à la compression successive des tubes par les galets. La vitesse de circulation de l'eau est de $8,2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

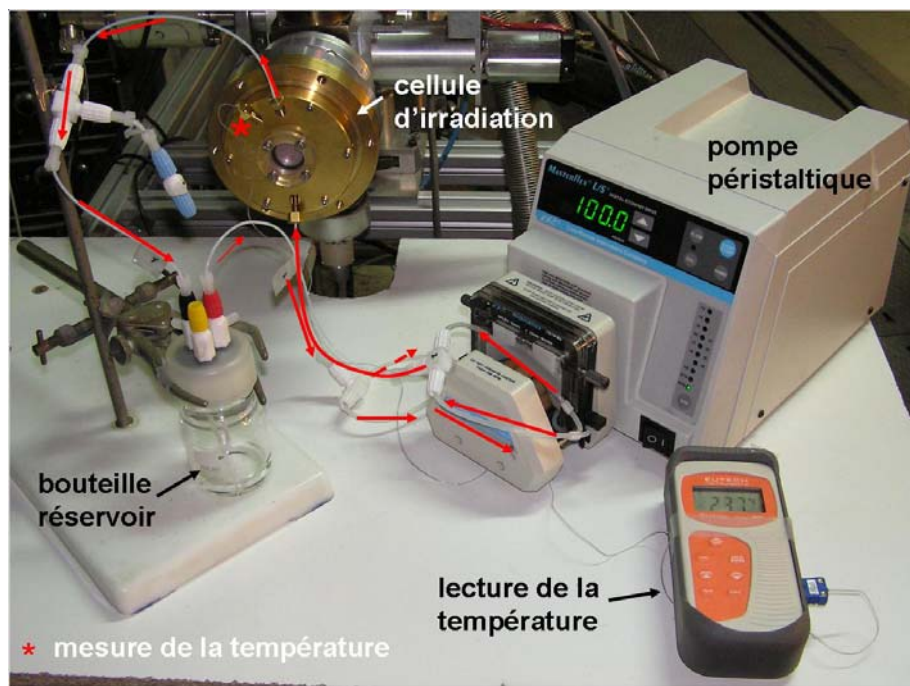


Figure III-7 : Photo représentant l'ensemble du dispositif d'irradiation mis en place à l'IPNL. Ce dispositif comprend la cellule d'irradiation de l'eau en laiton doré, une circulation fermée d'eau dont le parcours est retracé avec les flèches rouges, une bouteille réservoir ainsi qu'une pompe péristaltique.

La mise en place ainsi que les caractéristiques des grilles microperforées, du système de chauffage et de la mesure de température sont détaillés dans les paragraphes qui suivent.

3-1-d) Caractéristiques des grilles micro-perforées

3-1-d-i) Description

Ces grilles sont en silicium pur. Leurs dimensions sont détaillées dans la Figure III-8. La fenêtre d'entrée du faisceau, i.e. la partie micro-perforée, est un carré de 15 mm de côté. Dans cette zone, les micro-pores sont des carrés de $100 \mu\text{m}$ de côté, séparés les uns des autres par des murs de $57 \mu\text{m}$ de large. Les dimensions des trous et des murs ont été vérifiées au microscope avec un grossissement de 200. La micro-perforation a été réalisée par gravure plasma profonde (ou DRIE pour Deep Reactive Ion Etching) [DRIE], par la société SILEX (Suède), par l'intermédiaire de P. Kleimann (LENAC, Lyon).

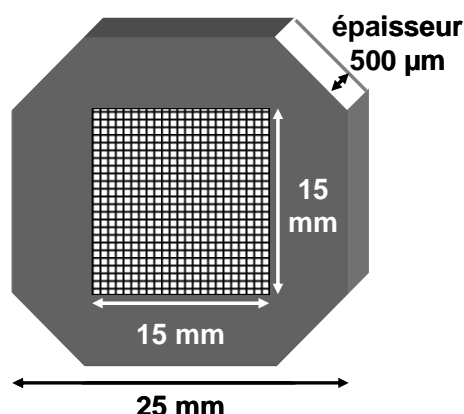


Figure III-8 : Schéma et dimensions d'une grille micro-perforée

3-1-d-ii) Mesure de la déformation liée à la différence de pression

La grille micro-perforée a pour but de soutenir la feuille de Havar et de minimiser la déformation liée à la différence de pression entre l'intérieur de la voie de faisceau et l'eau présente dans la cellule d'irradiation à la pression atmosphérique.

De façon à mesurer cette déformation, la grille micro-perforée, recouverte d'une fine feuille d'aluminium, a été placée dans une cellule, dans laquelle un vide primaire a été réalisé (P_{\min} de l'ordre de 1 Pa). La déformation liée au retour à la pression atmosphérique de l'intérieur de la cellule a été mesurée par L. Pinard, par interférométrie laser, au Laboratoire des Matériaux Avancés (LMA, IPNL). Les résultats des mesures de déformations sont présentés dans le Tableau III-2.

1ère mesure		2ème mesure	
Pression (bar)	Variation de la flèche (i.e. déformation)	Pression (bar)	Variation de la flèche (i.e. déformation)
		0,026	point de départ
0,105	point de départ	0,158	3 μm +/- 1 μm
0,263	—	0,316	6 μm +/- 1 μm
0,395	—	0,447	10 μm +/- 1 μm
0,513	5 μm +/- 1 μm	0,579	13 μm +/- 1 μm
0,658	8 μm +/- 1 μm	0,789	17 μm +/- 1 μm
0,803	13 μm +/- 1 μm	0,895	20 μm +/- 1 μm
1,000	la feuille est désolidarisée de la fenêtre : variation > 100 μm	1,000	la feuille est désolidarisée de la fenêtre : variation > 100 μm

Tableau III-2 : Mesures de déformation de la grille micro-perforée par interférométrie laser.

A partir de ces données, on en déduit une déformation moyenne de **(15 \pm 5) μm** .

A partir de la connaissance de cette déformation, l'épaisseur choisie pour les cales en téflon est de 160 μm . De ce fait, on estime que le pic de Bragg se situe à $(13 \pm 5) \mu\text{m}$ de la surface de l'échantillon de zirconolite.

3-1-d-iii) Mesure de la transparence

La grille micro-perforée étant placée à l'entrée de la cellule d'irradiation, il est nécessaire de connaître sa transparence pour pouvoir ensuite calculer la flux de protons envoyés dans la cellule d'irradiation, et de ce fait, la dose et l'énergie déposée dans l'eau.

Dans un premier temps, la transparence géométrique a été calculée, en tenant juste compte des dimensions des trous et des murs. Sur une largeur de 15 mm, on compte 95 motifs {mur de 57 μm + trou de 100 μm } en entier. Ceci correspond à 9 025 motifs sur toutes la surface micro-perforée, soit une surface percée de 90,25 mm². Il en résulte une transparence théorique de 40,1 %.

Les mesures expérimentales de la transparence des grilles ont été réalisées par analyse par réaction nucléaire : la réaction choisie doit présenter une bonne sensibilité de façon à pouvoir déterminer avec précision les concentrations dans un échantillon. La réaction considérée est la réaction $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ car elle présente une résonance fine, avec une section efficace très grande, à une énergie des protons incidents de 897 keV. L'échantillon analysé était un acier implanté en ^{15}N avec une dose de $2.10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$.

La transparence de la grille a été mesurée de deux manières différentes :

- Premièrement, en comptant le nombre de gammas de 4,43 MeV, issus de la réaction nucléaire ;
- Deuxièmement, en mesurant la charge de protons incidents après traversée de la grille, à courant incident constant et à durée constante.

Les résultats de ces deux mesures sont présentés dans le Tableau III-3.

	mesures sans grille	mesure avec grille	transparence en %
nombre de gammas détectés	39092	11848	30,3
charge mesurée (10^{-10}C) pour une mesure de 240 s	200000	53081	26,5

Tableau III-3 : Résultats obtenus pour deux techniques de mesure de la transparence des grilles micro-perforées.

On en déduit une transparence moyenne de **$(28,5 \pm 2,0) \%$** . Cette transparence est inférieure à la transparence théorique : en effet, une partie du faisceau peut être absorbée dans les murs de la grille car il n'est pas parfaitement parallèle aux parois de ces murs.

3-1-e) Chauffage et mesure en ligne de la température

Le travail de mise en place de la mesure de température en ligne et du chauffage homogène a fait l'objet du stage d'Amélie Néel, que j'ai encadré. Ce système nous a permis ensuite de réaliser une série d'expériences à 50 °C.

3-1-e-i) Choix de la sonde thermométrique

La sonde thermométrique choisie doit être très fine afin de s'insérer à l'intérieur de la cellule sans trop modifier le volume d'eau irradiée en contact avec la zirconolite. De plus, elle doit posséder une gaine inerte chimiquement afin d'éviter toute pollution de la solution irradiée. Enfin, il faut s'assurer de la fiabilité de la mesure : l'élément sensible de la sonde doit être en contact avec l'eau circulant dans la cellule et la sonde doit indiquer une température précise à $\pm 1^\circ\text{C}$ dans la gamme de température souhaitée (soit 25-70 °C).

Nous avons donc choisi une sonde thermocouple de type T entourée d'une gaine de Téflon, et d'un diamètre de 0,64 mm. L'élément sensible à la température est situé à l'intérieur de la gaine à 1 mm de l'extrémité. La Figure III-9 représente la structure de la sonde utilisée. La précision de la mesure est de $0,1^\circ\text{C}$.

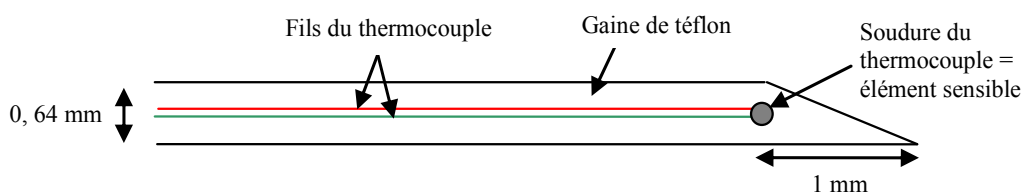


Figure III-9 : Schéma du thermocouple utilisé.

Afin que la mesure de température puisse se faire au niveau de la lame d'eau irradiée, nous avons décidé de placer la sonde en haut de la cellule à proximité du conduit de sortie de la circulation de la lame d'eau (l'eau circulant de bas en haut). Un orifice de 1 mm de profondeur aux arêtes arrondies a été découpé dans la pièce de laiton afin de permettre à l'eau qui circule d'être en contact avec l'extrémité du thermocouple (comprenant l'élément sensible) sans pour autant y stagner. La Figure III-10 présente une photographie de la face interne de la cellule d'irradiation en laiton. Elle permet de visualiser les orifices de sortie et d'entrée d'eau ainsi que l'orifice découpé pour le thermocouple.

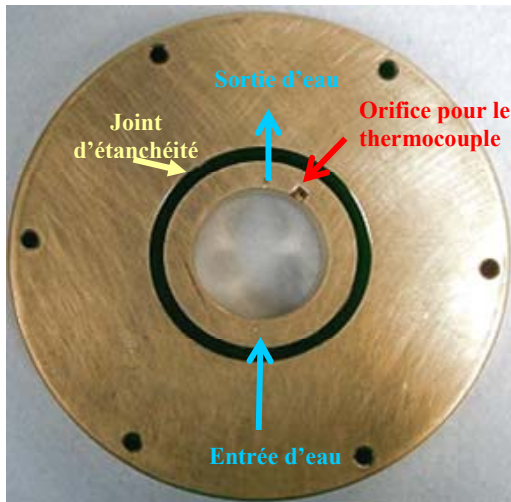


Figure III-10 : Face interne de la pièce de laiton de la cellule d'irradiation.

3-1-e-ii) Mise en place d'un chauffage homogène de la solution

Une modélisation 2D du comportement thermique de la cellule d'irradiation en régime permanent, à 50 °C, a été réalisée avec l'aide G. Krauss du laboratoire CETHIL (INSA, Lyon), et avec le logiciel Heat2.

Cette modélisation a permis d'évaluer les échanges de chaleur entre les différents composants de la cellule (laiton, eau, plexiglas et zirconolite) et a permis de montrer que, pour maintenir une température uniforme et constante autour de 50 °C dans la lame d'eau irradiée, il faut imposer :

- une température proche de 50°C au laiton de la cellule (voir la Figure III-11). Cette contrainte a nécessité la mise en place d'une bande chauffante autour de la cellule ;
- une température de 60 °C au réservoir d'eau. Ceci correspond à la mise en place d'un bain thermostaté à une température de 65 °C.

La Figure III-12 permet de visualiser le dispositif d'irradiation équipé du système de chauffage.

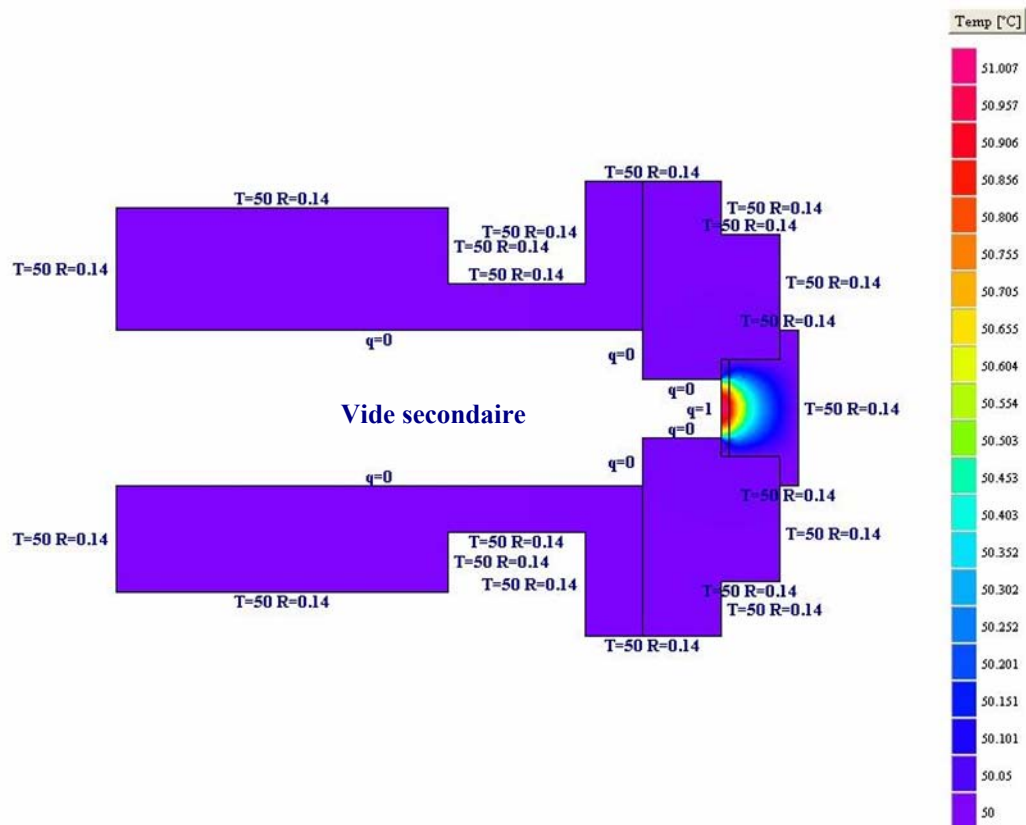


Figure III-11 : Modélisation thermique de la cellule avec les conditions aux limites imposées (image obtenue avec le logiciel Heat2)

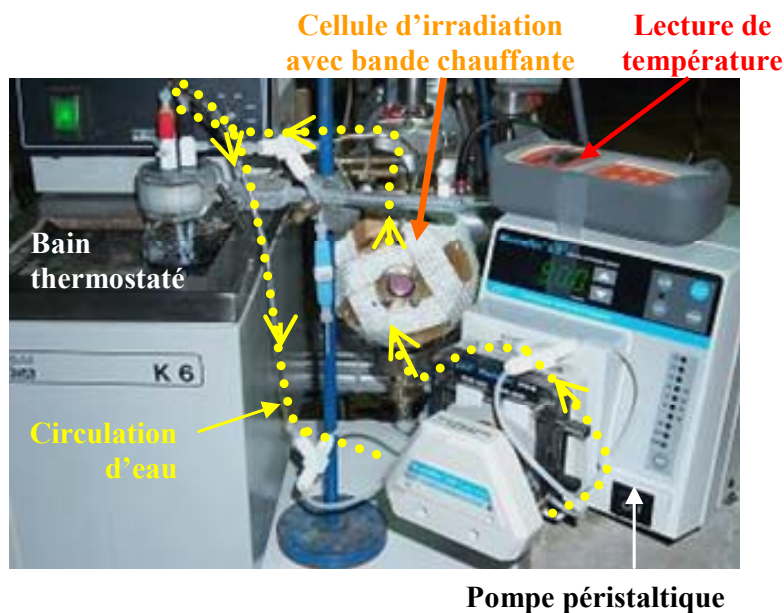


Figure III-12 : Photo représentant l'ensemble du dispositif d'irradiation équipé du système de chauffage (bande chauffante, bain thermostaté) et du thermocouple pour la mesure de la température.

3-1-e-iii) L'irradiation modifie-t-elle la température de l'eau ?

Une mesure de la température avec le thermocouple a permis de vérifier que l'irradiation ne modifiait pas la température de l'eau. Ceci s'explique facilement du fait que l'eau circule et ne stagne donc pas au niveau de la lame d'eau irradiée. En effet, si on considère que 98 % de l'énergie apportée par le faisceau se dissipe sous forme de chaleur [Bouniol, 2004], l'eau reçoit du faisceau une puissance thermique d'environ 630 W (voir les détails sur les conditions d'irradiation dans le paragraphe III-3-1-g). Etant donné que l'eau circule avec un débit volumique de $8,2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (soit un débit massique, q_m , de $1,36 \times 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$) et que la capacité calorifique massique de l'eau, c_{eau} , vaut $4190 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, nous obtenons comme élévation de température de l'eau due au faisceau :

$$\Delta T = \frac{P}{c_{\text{eau}} \cdot q_m} \approx 0,05^\circ\text{C} \quad (\text{III-4})$$

Cette valeur est en accord avec les résultats expérimentaux.

3-1-f) Calcul du flux de particules incidentes et de la dose absorbée par l'eau

3-1-f-i) Dans la cellule d'irradiation

Pendant toute la durée de l'irradiation, le flux de protons envoyés est évalué à l'aide du « beam chopper ». Celui-ci mesure un courant proportionnel au courant total envoyé. Le rapport de proportionnalité entre le courant total et le courant intercepté par le beam chopper est mesuré avant chaque irradiation. Le courant total envoyé vaut 35 nA. Le flux total envoyé, noté F_{tot} , se calcule en tenant compte de la charge d'un proton et de la surface irradiée, $S = 0,81 \text{ cm}^2$. On obtient :

$$F_{\text{tot}} = 2,90 \times 10^{11} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Le **flux de protons arrivant dans la cellule**, noté F_{cellule} doit tenir compte de la transparence de la grille micro-perforée ($T = (28,5 \pm 2) \%$). On obtient donc :

$$F_{\text{cellule}} = (8,26 \pm 0,58) \times 10^{10} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}.$$

La dose absorbée par l'eau est égale au produit du flux de protons arrivant dans la cellule, F_{cellule} , et de la durée d'irradiation en secondes.

3-1-f-ii) Comparaison avec le flux en condition de stockage

On peut comparer le flux envoyé dans l'eau au cours de cette étude au flux maximum attendu en condition de stockage, obtenu par calcul, pour une zirconolite chargée à 10 % en oxyde d'actinides. Pour ce calcul, on a considéré :

- Un colis de déchet cylindrique de 1,6 m de hauteur et 0,6 m de diamètre. Un tel colis correspond à un volume de 452 L, une surface de 3,581 m², et une masse de zirconolite de 2 034 kg (en prenant une densité de 4,5) ;
- Nous nous sommes placés à un temps $t = 10\,000$ ans après le début du stockage de façon à ne considérer que les désintégrations alphas et car c'est un temps plausible – voire même minimum – pour l'arrivée de l'eau interstitielle au contact du colis de déchets ;
- Seuls les isotopes présentant une période supérieure à 1000 ans (²³⁷Np, ²⁴³Am et ²⁴⁵Cm) ont été pris en compte. Les proportions choisies correspondent à leurs proportions relatives à l'issue du procédé PUREX (voir tableau I-2 du chapitre I) ;
- L'énergie des particules alphas émises lors de la désintégration des différents isotopes considérés varie entre 4,64 et 5,45 MeV. Nous avons choisi de considérer l'énergie moyenne de ces particules, qui est de 5,26 MeV. Une simulation à l'aide du logiciel SRIM [Ziegler, 1985] a montré que des particules alpha de 5,26 MeV s'arrêtent après avoir traversé une profondeur de zirconolite de 15 µm. Les particules alphas pouvant induire la radiolyse de l'eau sont donc situées entre la surface du colis de déchets et une profondeur de 15 µm, ce qui correspond à 0,0119 % du volume total du colis ;
- Enfin, il faut considérer l'anisotropie de l'émission des particules alphas : seule la moitié des particules émises proche de la surface du colis vont dans la direction de la surface du colis. De ce fait, environ 0,002 % des particules alphas émises en totalité dans le colis pourront interagir avec l'eau.

Les détails ainsi que le résultat du calcul sont présentés dans le Tableau III-4.

	Np 237	Am 243	Cm 245	au total
periode (années)	2410000	7380	8500	
proportion de chaque isotope (en %)	55,64	40,45	3,91	100
nombre d'atomes initialement dans 2 034 kg de zirconolite chargée à 10% en oxyde	$2,8744.10^{26}$	$2,0899.10^{26}$	$2,0222.10^{25}$	$5,1665.10^{26}$
nbre d'alphas émis après 10 000 ans	$2,8324.10^{26}$	$8,0765.10^{25}$	$8,8448.10^{24}$	$3,7285.10^{26}$
nbre d'alphas émis après 11 000 ans	$2,8315.10^{26}$	$7,3525.10^{25}$	$8,1522.10^{24}$	$3,6783.10^{26}$
nbre d'alphas émis en 1 000 ans dans le colis, après une période de 10 000 ans	$9,2.10^{22}$	$7,240.10^{24}$	$6,93.10^{23}$	$8,025.10^{24}$
flux d'alphas (en $\text{at.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) moyen entre 10 000 et 11 000 ans	$8,1.10^7$	$6,411.10^9$	$6,13.10^8$	$7,106.10^9$
flux d'alphas (en $\text{at.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) moyen sortant du colis entre 10 000 et 11 000 ans	$4,8.10^3$	$3,815.10^5$	$3,65.10^4$	$4,228.10^5$

Tableau III-4 : Calcul du flux de particules pour un colis de zirconolite chargée à 10 % en oxyde de Np²³⁷, Am²⁴³ et Cm²⁴⁵.

D'après ce calcul, il faut considérer un flux d'environ $4,2.10^5 \text{ at.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, après 10 000 ans de décroissance, pour une zirconolite chargée à 10 % en oxyde. Ce flux est inférieur de 5 ordres de grandeurs au flux de protons envoyés dans la cellule d'irradiation au cours de nos irradiations. De ce fait, la dose déposée dans l'eau au cours d'une irradiation d'une durée de 6 heures correspond à la dose accumulée en condition de stockage pendant 130 ans environ. En conclusion, le flux choisi pour nos expériences nous permet d'exacerber les effets de la radiolyse de l'eau par rapport à ce qui est attendu en condition de stockage.

3-1-g) Calcul de l'énergie déposée dans l'eau

L'énergie déposée dans l'eau, notée $E_{\text{déposée}}$, est une grandeur exprimée en joules qui tient compte de l'énergie des particules, $E_{\text{particules}}$, lorsqu'elles arrivent dans l'eau selon l'expression suivante :

$$E_{\text{déposée}} = \text{nombre de particules} \times T \times E_{\text{particules}} \times 1,6.10^{-19} \quad (\text{III-5})$$

Avec :

$$\text{nombre de particules} = \frac{I \times \Delta t}{1,6.10^{-19}} \quad (\text{III-6})$$

Où :

I : intensité du faisceau incident ;
 Δt : durée de l'irradiation en secondes ;
 T : transparence de la grille micro-perforée ;
 $E_{\text{particules}}$: énergie des protons en eV ;
 $1,6.10^{-19}$: facteur de conversion électronvolt \rightarrow Joules et valeur de la charge d'un proton.

Si on combine les équations III-5 et III-6, on obtient la relation suivante :

$$E_{\text{déposée}} = I \times \Delta t \times T \times E_{\text{particules}} \quad (\text{III-7})$$

L'application numérique permet d'obtenir la relation suivante :

$$E_{\text{déposée}} = (3,17 \pm 0,22) \times 10^{-2} \times \Delta t = (114 \pm 8) \times \Delta t' \quad (\text{III-8})$$

Comme l'indique l'expression ci-dessus (où Δt est en seconde et $\Delta t'$ en heure), l'énergie déposée dépend uniquement de la durée de l'irradiation. Cette grandeur présente cependant l'avantage d'exprimer l'erreur commise sur la détermination de la transparence des grilles micro-perforées. Dans la suite de cet exposé, les résultats dépendant du temps seront donc présentés à l'aide de cette grandeur, et non de la durée d'irradiation.

3-2 Deuxième géométrie : étude couplée de la radiolyse de l'eau et de l'irradiation du solide

Nous allons maintenant décrire la deuxième géométrie étudiée. Ces expériences ont été réalisées sur le cyclotron du CERI, avec l'aide de T. Mennecart et de E. Mendès, dans le cadre d'une collaboration avec C. Corbel.

Le principe de fonctionnement du cyclotron est décrit dans l'annexe A.

3-2-a) La voie de faisceau extrait du CERI

La Figure III-13 présente la voie de faisceau extrait du cyclotron.

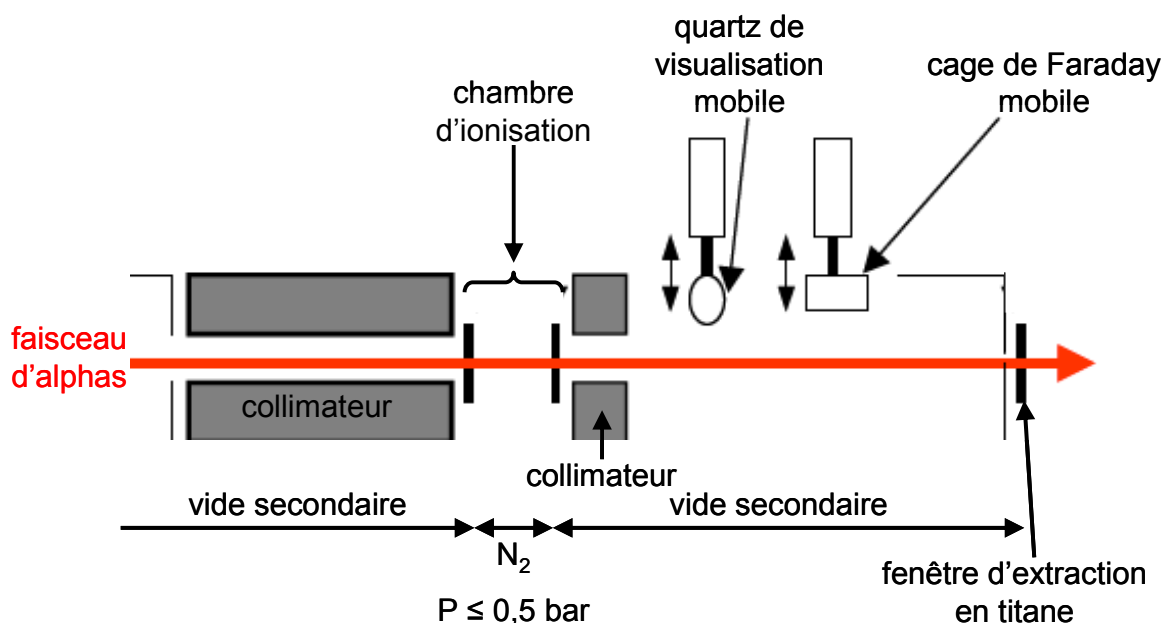


Figure III-13 : Schéma de la voie de faisceau extrait utilisée au CERI.

Le faisceau est extrait à travers une fenêtre en titane d'une épaisseur de $25 \mu\text{m}$. Un collimateur en graphite est positionné juste après cette fenêtre et permet de focaliser le faisceau avant son entrée dans la cellule d'irradiation. Deux diamètres de collimateurs ont été utilisés, 6 mm et 4 mm, ce qui correspond à une surface de faisceau de $0,283 \text{ cm}^2$ et de $0,126 \text{ cm}^2$ respectivement.

Durant les expériences d'irradiation, il est impossible de mesurer le courant du faisceau de protons sur la cellule. Une chambre d'ionisation est donc placée en amont. Ce système permet de connaître la quantité de charges apportées durant les irradiations. Un étalonnage est réalisé avant chaque séance d'irradiation en plaçant en bout de voie une cage de Faraday. Il est alors possible de déterminer la valeur du courant sur la chambre d'ionisation

selon l'intensité désirée sur la cible. Cette valeur permet de contrôler l'intensité du faisceau et de la maintenir constante pendant toute la durée de l'irradiation.

3-2-b) Choix des particules incidentes

Les irradiations ont été réalisées avec un faisceau externe d'alphas de 45 MeV. Ce faisceau est suffisamment énergétique pour pouvoir traverser une cible de zirconolite d'une épaisseur de l'ordre de 420 μm et induire la radiolyse de l'eau sur l'autre face de l'échantillon.

Après extraction à l'air et traversée de la zirconolite, le faisceau d'alphas arrive dans l'eau avec une énergie de comprise entre 1,5 et 7,5 MeV (selon l'épaisseur de zirconolite traversée par le faisceau, qui varie entre 410 et 430 μm).

L'évolution du TEL en fonction de la profondeur d'eau traversée est présentée dans la Figure III-14, pour les énergies extrêmes du faisceau à son arrivée dans l'eau (1,5 et 7,5 MeV). On peut remarquer que selon l'énergie des alphas à leur arrivée dans l'eau :

- le TEL à l'interface zirconolite / eau peut varier de plus d'un facteur deux ;
- le parcours projeté dans l'eau est compris entre 8 et 72 μm .

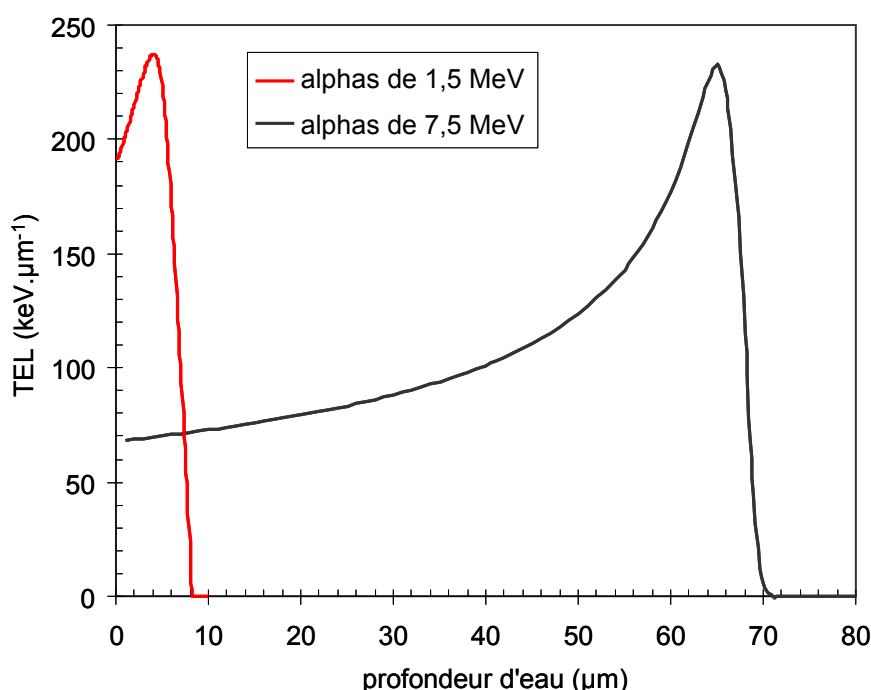


Figure III-14 : Evolution du TEL en fonction de la profondeur d'eau traversée pour une énergie incidente du faisceau d'alphas de 1,5 MeV (en rouge) et 7,5 MeV (en noir). Ces profils ont été obtenus à l'aide du logiciel SRIM [Ziegler, 1985].

3-2-c) Description de la cellule d'irradiation

La cellule utilisée pour notre étude est inspirée de celle qui a servi pour l'étude de l'altération de UO_2 dans l'eau sous faisceau de particules alpha [Sattonay, 2001]. Elle est présentée sur la Figure III-15 et la Figure III-16 (en bout de voie de faisceau extrait).

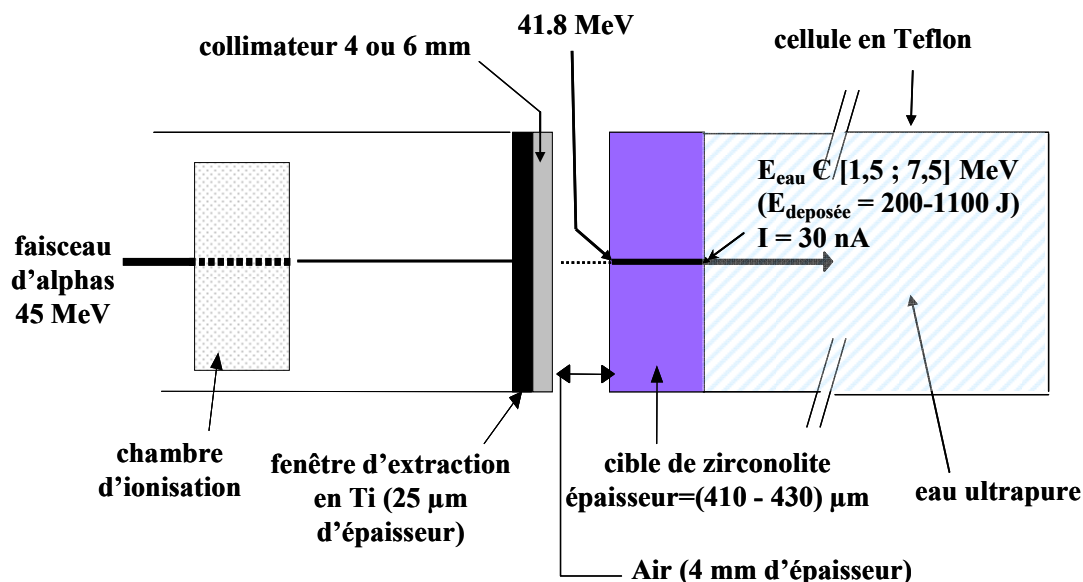


Figure III-15 : Représentation schématique du dispositif expérimental au CERI

Cette cellule est en téflon PTFE et de forme cylindrique. Sa fenêtre d'entrée, constituée de l'échantillon de zirconolite, est circulaire. L'échantillon positionné possède un diamètre de 8 mm et une épaisseur de $(420 \pm 10) \mu\text{m}$. Des joints en Téflon assurent l'étanchéité du système. La surface de l'échantillon irradiée est la même à l'extérieur et à l'intérieur de la cellule : elle est donc de $0,283 \text{ cm}^2$ ou de $0,126 \text{ cm}^2$ selon le diamètre du collimateur utilisé.

Le volume interne de la cellule est de 10 mL environ, ce qui correspond à un rapport S/V de $0,0283 \text{ cm}^{-1}$ et de $0,0126 \text{ cm}^{-1}$ selon la surface de zirconolite irradiée ($0,283 \text{ cm}^2$ et $0,126 \text{ cm}^2$ respectivement).

Après extraction par la fenêtre en titane, le faisceau d'alphas traversent 4 mm d'air : il entre donc dans la cellule d'irradiation avec une énergie moyenne de 41,8 MeV. Comme nous l'avons vu précédemment ; après traversée de la zirconolite, il arrive dans l'eau avec une énergie de $(4,5 \pm 3) \text{ MeV}$.



Figure III-16 : Photo de la cellule d'irradiation du CERi (cylindre blanc) installée sur la voie de faisceau extrait.

3-2-d) Calcul du flux de particules incidentes

Avant chaque irradiation, un étalonnage permet de trouver le facteur de proportionnalité entre l'intensité de faisceau de 30 nA envoyée dans la cellule d'irradiation et l'intensité mesurée dans la chambre d'ionisation. Un logiciel permet de contrôler l'intensité du courant dans la chambre d'ionisation à chaque instant et de la maintenir constante pendant toute la durée de l'irradiation autour de $I = (29,0 \pm 1,5)$ nA. Donc, connaissant la surface irradiée, on obtient le flux F_{cellule} de particules alpha arrivant dans la cellule :

- Pour $S = 0,283 \text{ cm}^2$, $F_{\text{cellule}} = (3,20 \pm 0,16) \times 10^{11} \text{ at.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$.
- Pour $S = 0,126 \text{ cm}^2$, $F_{\text{cellule}} = (7,20 \pm 0,36) \times 10^{11} \text{ at.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

Ces flux sont :

- de 4 à 9 fois plus élevés que le flux envoyé lors des expériences réalisées dans la géométrie précédemment décrite ;
- supérieurs de 6 ordres de grandeurs au flux calculé en condition de stockage (voir paragraphe 3-1-f-ii) .

3-2-e) Calcul de l'énergie déposée dans l'eau

Dans cette géométrie, l'énergie déposée dans l'eau, notée $E_{\text{déposée}}$ et exprimée en joules, se calcule de la façon suivante :

$$E_{\text{déposée}} = \text{nombre de particules} \times E_{\text{particules}} \times 1,6.10^{-19} \quad (\text{III-9})$$

Avec :

$$\text{nombre de particules} = \frac{I \times \Delta t}{2 \times 1,6.10^{-19}} \quad (\text{III-10})$$

Où :

I : intensité du faisceau incident ;

Δt : durée de l'irradiation en secondes ;

$E_{\text{particules}}$: énergie des particules alphas à leur arrivée dans l'eau, en eV ;

$2 \times 1,6.10^{-19} \text{ C}$: charge d'une particule alpha

Si on combine les équations III-9 et III-10, on obtient la relation suivante :

$$E_{\text{déposée}} = \frac{I \times \Delta t \times E_{\text{particules}}}{2} \quad (\text{III-11})$$

Cette grandeur dépend donc simultanément de la durée de l'irradiation et de l'énergie incidente des particules arrivant dans l'eau (c'est-à-dire de l'épaisseur de zirconolite traversée).

4 Analyse de la solution

Les analyses de solution permettent de mesurer les relâchements en ions constitutifs de la zirconolite (Ca, Nd, Al, Ti et Zr), les anions présents en solution et le peroxyde d'hydrogène radiolytiquement formé. Les principes physiques des méthodes d'analyse utilisées sont décrits dans l'annexe B.

La solution initiale est toujours de l'eau ultrapure, dont la résistivité vaut 18,2 MΩ.cm.

Après irradiation, l'eau ne contient que les éléments constitutifs de la zirconolite relâchés, ainsi que les différents produits stables de la radiolyse, notamment H₂O₂.

Le pH mesuré est alors très instable car l'eau est très peu chargée, donc très peu conductrice. Il varie entre 5,5 et 4,0. Il est légèrement acide du fait de la dissolution du CO₂ atmosphérique.

4-1 Les différents types de solutions analysées

4-1-a) Expériences réalisées à l'IPNL

Le schéma de la Figure III-17 présente les différentes étapes suivies lors des expériences réalisées à l'IPNL en condition radiolytique et hors radiolyse (expériences de référence). Sur cette figure, on peut remarquer que le déroulement des expériences de références et des expériences en condition radiolytique est indépendant.

Pour chaque expérience, il faut compter trois types de solutions :

1. La première est une solution diluée d'acide nitrique à 0,1 mol.L⁻¹ servant de rinçage pour la circulation d'eau avant toute manipulation. Cette solution quantifie le « bruit de fond » car elle permet de mesurer les éventuels éléments demeurant adsorbés sur les tubes de la circulation.
2. La deuxième solution est la solution irradiée (i.e. radiolysée pendant une certaine durée au contact de la zirconolite) ou la solution de contact (dans le cas des expériences de référence). Cette solution est filtrée à 0,45 µm de façon à éliminer d'éventuelles particules. Elle est ensuite séparée en trois fractions :
 - Une fraction reste telle quelle et permet de mesurer ultérieurement les anions, la quantité de H₂O₂ radiolytique, ainsi que le pH de la solution.
 - Une deuxième fraction est acidifiée et permet de quantifier les teneurs en cations présentes après irradiation (cations solubles ou sous forme de colloïdes).
 - Une troisième fraction est ultrafiltrée à 0,025 µm puis acidifiée. Elle permet d'analyser la teneur en cations solubles (les éventuels colloïdes étant retenus par l'ultrafiltre). L'ultrafiltre étant en alumine, la teneur en aluminium mesurée après ultrafiltration est entachée d'une erreur importante et ne pourra pas être exploitée.

3. Après chaque expérience, le dispositif expérimental est rincé pendant une vingtaine de minutes de façon à récupérer les éléments éventuellement restés adsorbés sur les parois des tubes. Cette troisième solution, constituée initialement d'acide nitrique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, est appelée « solution de rinçage post expérience ».

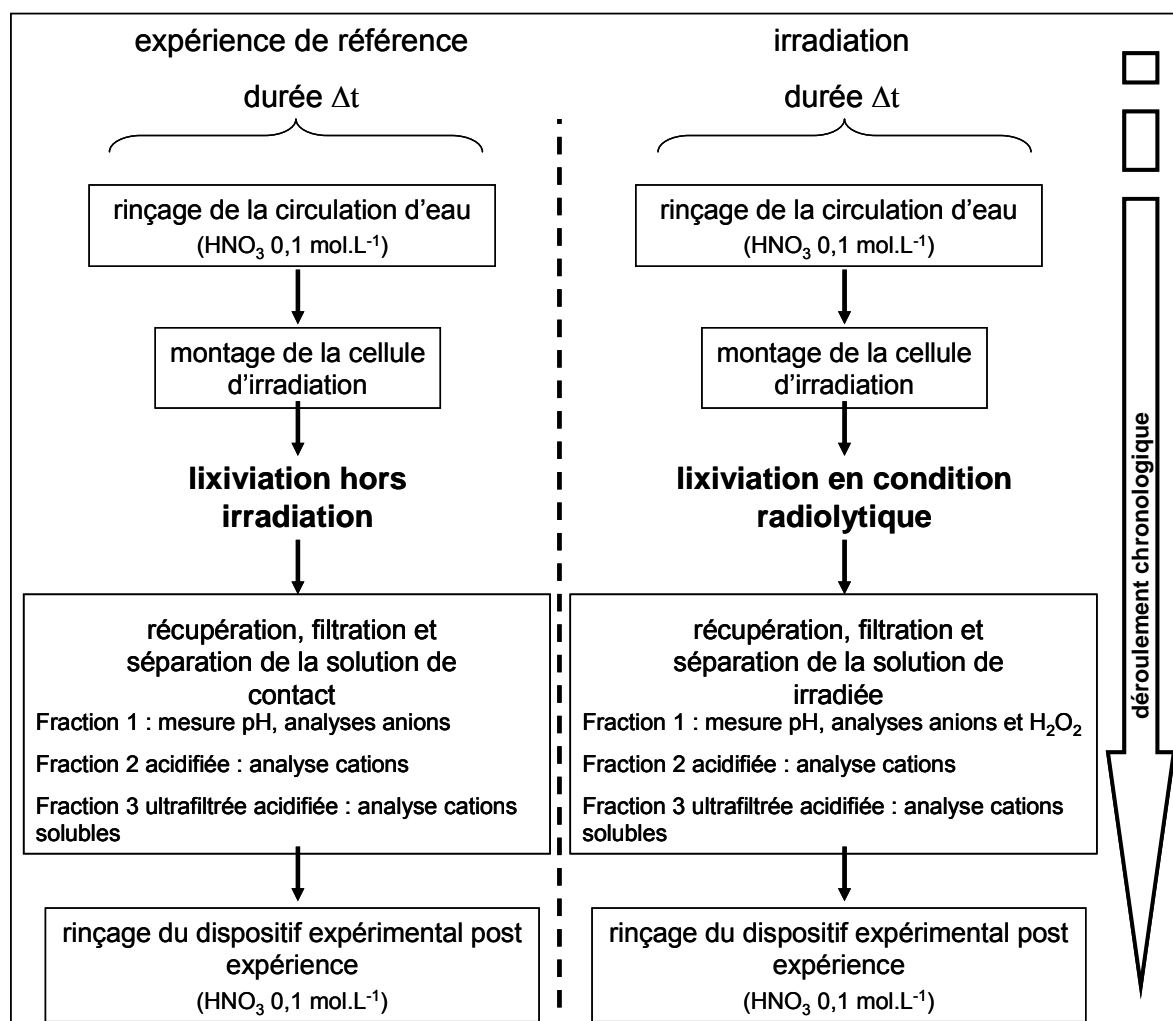


Figure III-17 : Schéma présentant le déroulement chronologique d'une expérience réalisée à l'IPNL.

Pour tous les éléments sauf l'aluminium, leur participation à la phase colloïdale est évaluée en soustrayant leur teneur dans la fraction filtrée acidifiée à leur teneur dans la fraction ultrafiltrée acidifiée.

Notons enfin que, pour chaque élément analysé, la somme des teneurs mesurées dans la solution irradiée filtrée acidifiée et dans la solution de rinçage post irradiation constitue la teneur totale relâchée.

Enfin, de façon à quantifier les éventuelles pollutions pouvant être induites par le dispositif expérimental et les conditions de travail (atmosphère ambiante, gants talqués ...), des « blancs » du dispositif expérimental ont été également réalisés. Il s'agit de rinçages à l'eau pure réalisés pendant plusieurs heures.

4-1-b) Expériences réalisées au CERI

Le schéma de la Figure III-18 présente les différentes étapes suivies lors de chaque irradiation réalisée au CERI.

Dans cette géométrie, l'échantillon de zirconolite sert de fenêtre d'entrée à la cellule d'irradiation. Il n'est donc pas possible de procéder à un rinçage acide de la cellule avant chaque expérience.

Par ailleurs, une expérience de référence est réalisée pour chaque échantillon avant l'expérience d'irradiation : une fois la cellule montée, l'échantillon de zirconolite est d'abord mis au contact d'eau pure pendant une durée équivalente à la durée d'irradiation. Cette eau est ensuite récupérée, séparée en trois fractions selon ce qui a été décrit pour la solution 2 dans le paragraphe précédent.

Ensuite, la cellule est de nouveau remplie d'eau ultrapure et on procède alors à l'irradiation. Après irradiation, la solution irradiée est récupérée puis séparée de la même façon que la solution irradiée de l'IPNL.

Enfin, la cible de zirconolite est démontée. La cellule est alors rincée à l'acide de la même façon que le dispositif expérimental de l'IPNL (solution 3).

Des « blancs » de la cellule d'irradiation ont également été réalisés dans cette géométrie de façon à évaluer les éventuelles pollutions provenant du dispositif expérimental et des conditions de travail.

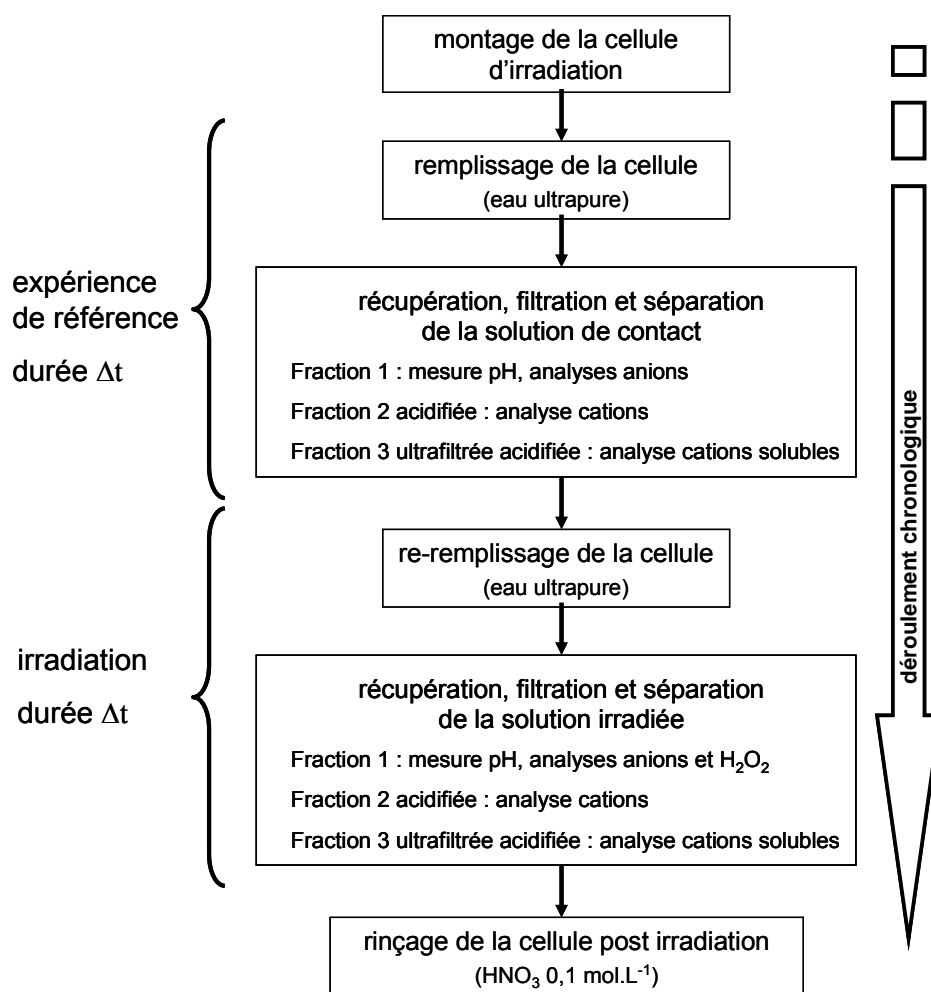


Figure III-18 : Schéma présentant le déroulement chronologique d'une expérience réalisée au CERI.

4-2 Analyse des cations par ICP-MS

Les cations relâchés ont été mesurés par analyse ICP-MS haute résolution sur deux appareils différents :

- au Service Central d'Analyse de Solaize (SCA) au cours de la première année de thèse, sur un appareil « Element 1 » de la marque Thermo. La limite de détection est alors de l'ordre de 0,2 $\mu g.L^{-1}$ (i.e. 0,2 ppb) et la précision sur la mesure est de l'ordre de $\pm 25 \%$;
- à l'Ecole Normale Supérieure de Lyon, dans le service des Sciences de la Terre, pendant le reste de la thèse. L'appareil utilisé est un 7500 CE de la marque Agilent. La limite de détection est cette fois-ci de 0,01 $\mu g.L^{-1}$ environ (i.e. 10 ppt). La précision sur la mesure est de l'ordre de $\pm 25 \%$ (pour les mesures d'ultratraces et des traces de Ca et Al) ;

4-3 Analyses des anions par chromatographie ionique

Les anions présents en solution ont été mesurés par chromatographie ionique au SCA. L'appareil utilisé est un DX.500 de la marque Dionex. La limite de détection est de l'ordre de $10 \mu\text{g.L}^{-1}$. La précision sur la mesure est de :

- 5 à 10 % sur les teneurs supérieures à 1 mg.L^{-1} ;
- de 10 à 50 % sur les teneurs inférieures à 1 mg.L^{-1} .

Ces analyses ont permis de mettre en évidence une pollution provenant de dérivés du téflon (molécules fluorées, chaînes carbonées) se produisant lors de certaines irradiations. En effet, au CERI, il est arrivé quelques fois que le faisceau irradie les joints d'étanchéité de la cellule en téflon, lorsque le collimateur le plus large était utilisé (diamètre 6 mm). Dans ces cas-là, la solution en contact avec le téflon irradié se charge en dérivés fluorés et carbonés, ce qui entraîne une diminution marquée du pH ($\text{pH} < 3,00$). Les principaux dérivés présents en solutions sont répertoriés dans le Tableau III-5.

ion mesuré	F-	trifluoroacétate	acétate	formiate
concentration moyenne mesurée (mol.L^{-1})	$1,2 \times 10^{-3}$	2×10^{-5}	3×10^{-5}	1×10^{-5}

Tableau III-5 : Principales espèces anioniques présentes en solution après irradiation de pièces en téflon, ainsi que leur teneur moyenne respective après 6/7 heures d'irradiation. Ces teneurs sont proportionnelles à la durée de l'irradiation : elles varient respectivement d'environ un ordre de grandeur si on considère une irradiation de 2 heures ou une irradiation de 6/7 heures.

D'après les concentrations énoncées dans ce tableau, nous voyons que la teneur en ions fluorure est environ 100 fois supérieure à celles des autres espèces anioniques. Notons que ces espèces fluorées, et notamment les ions fluorures, sont susceptibles de se complexer avec le titane(IV), l'aluminium(III) et le zirconium(IV) ([Michard, 1989], [Brown, 2005] et [Ciavatta, 1983]). Cette pollution revient donc à étudier l'effet de complexants sur la dissolution de la zirconolite en condition radiolytique.

4-4 Analyse du peroxyde d'hydrogène par la méthode de Ghormley

La production de peroxyde d'hydrogène radiolytique est mesurée juste après chaque irradiation. Sa concentration est mesurée par spectrophotométrie UV-visible, en utilisant la méthode de Ghormley. Cette méthode est détaillée dans l'annexe B.

L'absorbance est déterminée soit par un spectrophotomètre Shimadzu UV 1605 soit par un spectrophotomètre Thermo Biomate 3 à $\lambda = 350 \text{ nm}$, qui est la longueur d'onde du maximum d'absorption pour l'ion triiodure. Le coefficient d'extinction molaire pour cet ion, mesuré à 350 nm, est de $(25100 \pm 300) \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ [Désormières, 2005]. La concentration de peroxyde d'hydrogène est donnée par la loi de Beer-Lambert. L'erreur liée à l'estimation de H_2O_2 est inférieure à $\pm 4 \%$.

Pour chaque expérience, la quantité de H_2O_2 mesurée est comparée à la valeur calculée à partir des rendements radiolytiques primaires $G_{\text{H}_2\text{O}_2}$ ([Ghormley, 1956] et [Allen, 1952]). Les rendements radiolytiques primaires sont calculés après une durée de 10^{-6} s, c'est-à-dire après réactions complètes dans les grappes et avant que cette espèce n'ait pu réagir en dehors de ces zones. Il s'agit donc d'un maximum de H_2O_2 pouvant se former sous radiolyse.

$G_{\text{H}_2\text{O}_2}$ est quasiment constant dans la gamme de TEL allant de $0,1 \text{ keV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ à $250 \text{ keV} \cdot \mu\text{m}^{-1}$, et vaut $(1,0 \pm 0,2) \text{ molec}/100\text{eV}$ à 25°C et environ $(0,95 \pm 0,2) \text{ molec}/100\text{eV}$ à 50°C . De ce fait, dans notre cas, pour des protons ou des alphas de quelques MeV, le $G_{\text{H}_2\text{O}_2}$ peut être considéré comme constant dans la gamme de TEL précédemment mentionnée.

5 Analyses du solide

Diverses analyses du solide ont été réalisées de façon à observer un effet de la radiolyse de l'eau et/ou de l'irradiation du solide. Ces analyses peuvent être classées en trois catégories : analyses topographiques, analyses chimiques et structurales et analyses en volume. Le principe physique de chaque méthode est détaillé dans l'annexe B.

5-1 Analyses en volume

Une analyse des échantillons en volume a été nécessaire de façon à évaluer l'influence de l'irradiation du solide dans la géométrie étudiée au CERI à Orléans. Trois techniques ont été mises en œuvre : la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman et la résonance paramagnétique électronique (i.e. RPE).

Notons que l'analyse Raman est classée comme une technique de volume car la profondeur sondée est de l'ordre du micron alors que l'épaisseur de la couche d'altération attendue est de 10 à 100 fois inférieure.

5-2 Analyses de la topographie de surface

Le but de ces analyses est de comparer la topographie de la surface de la zirconolite avant et après expériences de radiolyse et/ou d'irradiation.

L'analyse ESEM (Microscopie Electronique à Balayage en mode Environnemental) permet d'obtenir une image de la surface de l'échantillon à une échelle de quelques microns. Cette technique permet d'observer d'éventuels changements de topographie ou de composition chimique. Elle est couplée à l'EDX, ce qui permet de réaliser des analyses chimiques quantitatives.

L'analyse AFM (Microscopie à Force Atomique) est complémentaire à l'ESEM car elle mesure l'évolution du relief de la surface de l'échantillon. Cette technique est sensible à des variations de profondeur à l'échelle nanométrique mais sur une surface balayée de quelques micromètres carrés.

5-3 Analyse chimique et structurale de la surface

Deux techniques différentes ont été utilisées : la spectroscopie des photoélectrons X (XPS) et la spectroscopie infrarouge en mode réflexion.

Ces techniques peuvent permettre d'obtenir des informations sur la nature chimique de la surface de la zirconolite :

- la technique XPS permet d'obtenir une approche sur la stœchiométrie de l'extrême surface (profondeur sondée de l'ordre de 3 nm) ;
- la spectroscopie infrarouge permet, via la détection des modes de vibration caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes à la surface des matériaux, et également, de mettre en évidence la présence du complexe hydroxyle, traduisant l'hydratation de la surface ;

Chapitre IV : Lixiviation de la zirconolite dans l'eau pure hors radiolyse

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, parmi les risques liés à l'enfouissement des déchets en site géologique profond se trouve notamment celui de l'altération du colis par l'eau interstitielle contenue dans les porosités de la roche naturelle. Etant donné que la zirconolite est envisagée pour le confinement des actinides mineurs dans le cadre d'un tel stockage, il a été nécessaire d'évaluer sa durabilité chimique en condition de lixiviation : les matrices potentielles d'immobilisation d'actinides mineurs doivent avoir une durabilité chimique élevée à long terme.

Durant ces quinze dernières années, des études ont été réalisées sur des zirconolites saines et endommagées, à diverses températures, comprises entre 50 °C et 200 °C. Les principaux résultats sont présentés dans ce chapitre. Les expériences de référence hors radiolyse réalisées au cours de cette thèse, à des températures proches de l'ambiante, permettent de compléter les données de la littérature sur la lixiviation de la zirconolite dans l'eau pure.

1 Influence de la température sur la lixiviation de la zirconolite

1-1 Données bibliographiques

Les études ont été menées sur des zirconolites synthétiques frittées dopées au néodyme. Elles ont permis de déterminer la vitesse initiale d'altération notée V_0 , ainsi que la vitesse en condition de saturation, notée $V(t)$. Les définitions de V_0 et $V(t)$ sont données dans le paragraphe 2-2-d) du chapitre II.

Un gain d'au moins deux ordres de grandeur par rapport au conditionnement actuel (vitrification) est requis [NOMADE, 2002]. De ce fait, tout au long de cette partie, des comparaisons de comportement entre la zirconolite et les verres nucléaires actuels de haute activité seront présentées.

1-1-a) Vitesse initiale d'altération V_0

La vitesse initiale d'altération dans l'eau pure a été déterminée en mode soxhlet, sur des pastilles monolithiques [Fillet, 2004]. Les conditions expérimentales étaient les suivantes :

- températures comprises entre 50 et 200 °C ;
- rapport surface lixiviée sur volume du lixiviat, noté S/V , faible ;
- durée des expériences de l'ordre de quelques jours ;
- vitesse de renouvellement de l'eau élevée.

Le calcium a servi d'élément traceur de la cinétique d'altération car il est l'élément le plus mobile contenue dans la zirconolite [CEA, 2001]. La Figure IV-1 représente l'évolution de la vitesse initiale d'altération (pour le traceur calcium) en fonction de la température, pour la céramique zirconolite et le verre SON68 (i.e. de type R7T7). Sur cette figure, on peut voir qu'à 100°C (température maximale prévue en condition de stockage à l'interface surconteneur / milieu géologique), la vitesse initiale d'altération de la zirconolite frittée est de l'ordre de $10^{-2} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$, soit deux ordres de grandeur inférieurs à la vitesse initiale d'altération des verres aluminoborosilicatés de type R7T7.

Par contre, la vitesse initiale est égale à $10^{-6} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ si elle est basée sur le relâchement du néodyme, élément qui simule les actinides mineurs. Elle est inférieure de quatre ordres de grandeurs à celle du calcium. Dans des conditions similaires, la rétention des actinides mineurs dans des verres de type R7T7 est inférieure de trois ordres de grandeurs à celle des éléments mobiles tels que le bore [Godon, 2004]. Dans ce cas-là, par rapport aux actinides mineurs, la zirconolite présenterait une vitesse d'altération inférieure de trois ordres de grandeurs à celle des verres de type R7T7.

Notons enfin que, pour la vitesse initiale d'altération, l'énergie d'activation est de l'ordre de 22kJ/mole, valeur 3 fois moins élevée que pour les verres de type R7T7 : ceci

indique que la vitesse initiale de dissolution de la zirconolite est moins sensible à la température ([Guy, 2002] et [Fillet, 2004]).

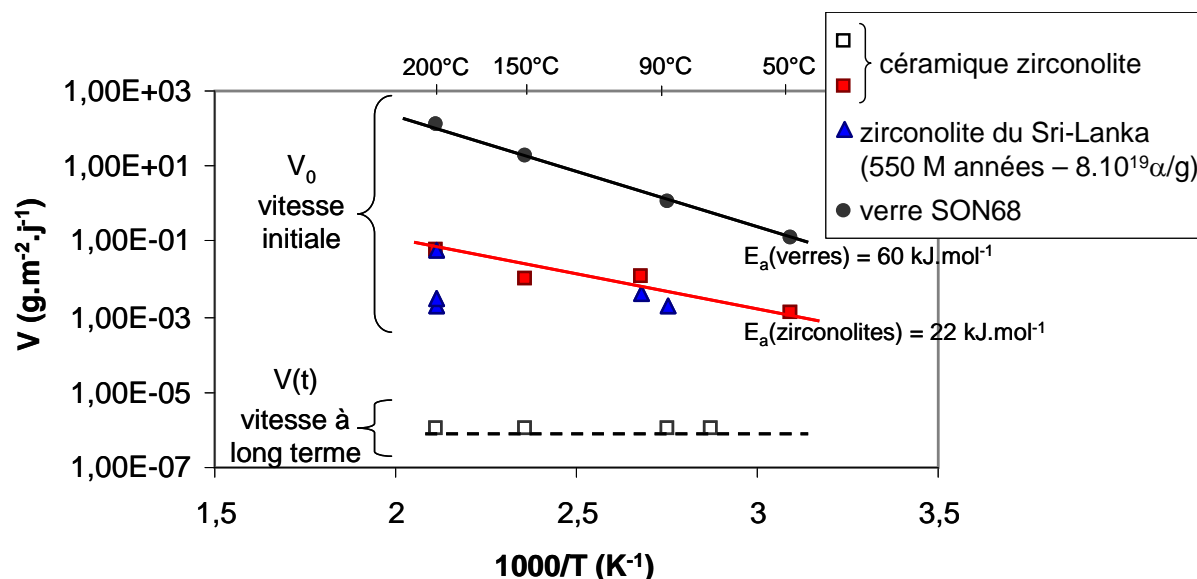


Figure IV-1 : Evolution de la vitesse d'altération initiale V_0 et de la vitesse en condition de saturation $V(t)$ entre 50°C et 200°C, pour une zirconolite frittée, calculée à partir des relâchements en Ca. Comparaison avec l'évolution des vitesses initiales pour le verre nucléaire SON68 et des zirconolites naturelles provenant du Sri-Lanka (d'après [Guy, 2002] et [Fillet, 2004]).

1-1-b) Vitesse en condition dite de saturation $V(t)$

L'étape de dissolution initiale est transitoire, même sous fort débit d'eau pure : elle dure de quelques heures à quelques jours. La vitesse d'altération diminue rapidement vers une vitesse en condition dite de saturation, notée $V(t)$ [NOMADE, 2002].

L'évolution de $V(t)$ a été étudiée de façon plus précise grâce à des tests de lixiviation en eau non renouvelée :

- sur poudres et sur monolithes. Ceci correspond à différents rapports S/V variant de $0,1 \text{ cm}^{-1}$ dans le cas de l'étude de solides, à 287 cm^{-1} dans le cas d'études effectuées sur poudres ;
- sur des durées allant de plusieurs mois à plusieurs années ;
- à 50, 90, 150 et 200 °C ;
- à un pH de constant de l'ordre de 6.

Quelles que soient les conditions opératoires, dès les premiers jours de lixiviation, une diminution très forte de la vitesse d'altération $V(t)$ est mise en évidence, au point de ne plus pouvoir être mesurée (voir Figure IV-2 et Figure IV-3). Ceci correspond à la limite de détection analytique du traceur de l'altération. Cette vitesse $V(t)$ est inférieure à $10^{-6} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$

sur la base du relâchement du calcium et inférieure à $10^{-8} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ sur la base du relâchement du néodyme. Cette vitesse est systématiquement atteinte entre 50°C et 200°C .

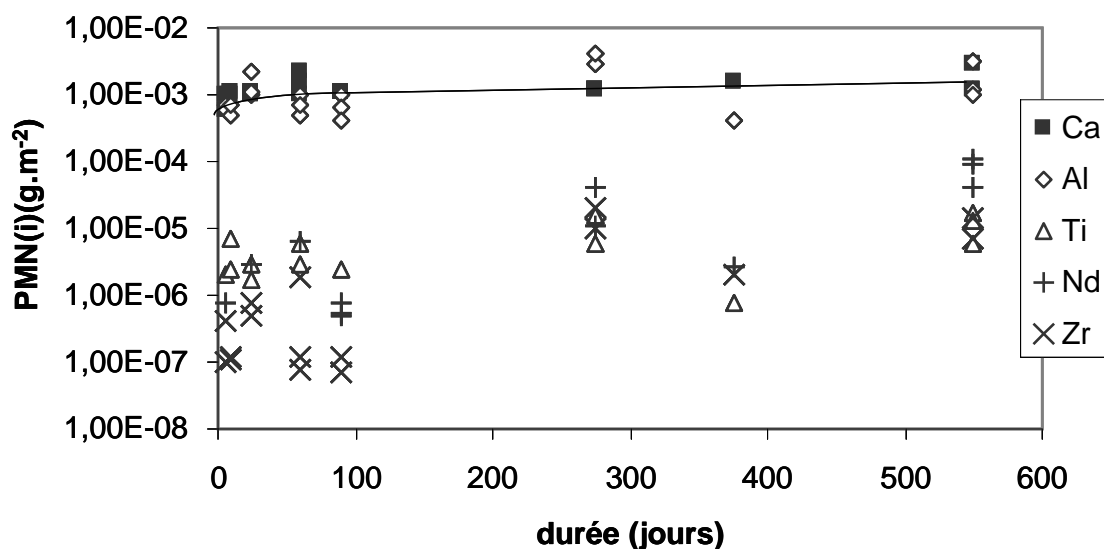


Figure IV-2 : Altération à 90°C de la zirconolite frittée dans l'eau initialement pure et à fort rapport S/V ($S/V = 287 \text{ cm}^{-1}$). Le mode opératoire suit la norme américaine MCC-3 qui implique un mode de lixiviation statique, de longue durée sur poudres (d'après [CEA, 2001]).

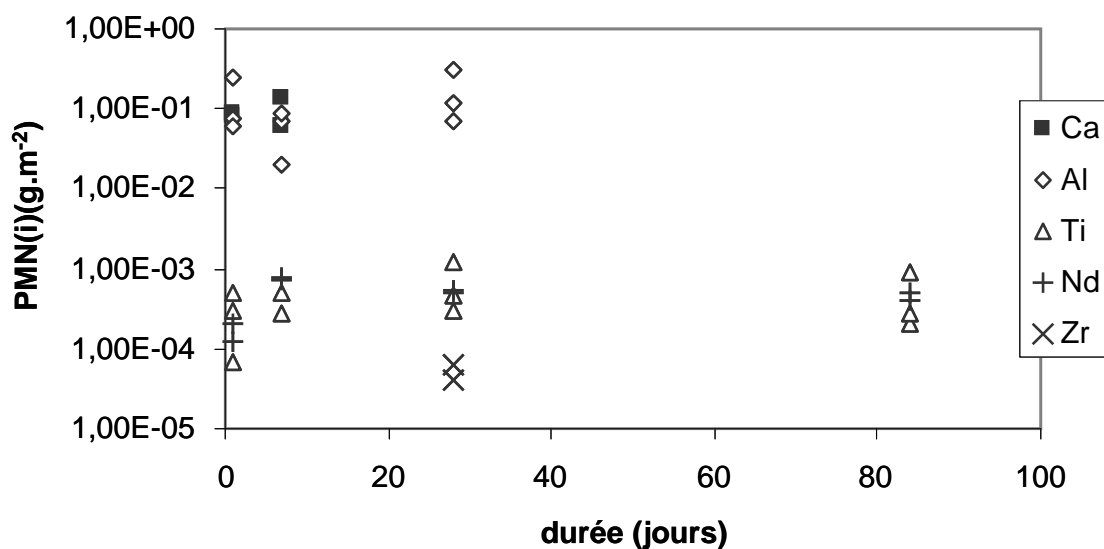


Figure IV-3 : Altération à 150°C de la zirconolite frittée sous forme de pastille, dans l'eau initialement pure, à $S/V = 0,1 \text{ cm}^{-1}$. Le mode opératoire utilisé suit la norme MCC-2, qui est la même que MMC3 mais sur monolithes (d'après [Leturcq, 2005]).

Le même genre de test sur des verres de type R7T7 (solide, 90°C) conduit à une vitesse en condition de saturation $V(t)$, de l'ordre de $10^{-4} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$, soit deux ordres de grandeurs au-dessus de ce qui est observé pour la zirconolite ([Godon, 2004] et [Advocat, 2001]).

Deux hypothèses peuvent expliquer l'arrêt de l'altération :

- la première est basée sur l'obtention d'un équilibre thermodynamique entre la surface de la zirconolite et la solution.
- La seconde hypothèse repose sur la formation d'une couche d'altération protectrice [Fillet, 2004].

Des calculs thermodynamiques ont été réalisés afin de vérifier l'état de saturation des lixiviats vis-à-vis de la phase primaire (zirconolite) ou de phases secondaires susceptibles de se former (phases pures). Ces calculs ont montré que l'état stationnaire observé ne correspondait pas à un équilibre thermodynamique vis-à-vis de la zirconolite ([Leturcq, 2001], [Leturcq, 2005]). De plus, une couche d'altération a été observée par microscopie électronique à transmission (Figure IV-4). D'après les relâchements de calcium et d'aluminium mesurés en solution et les résultats des analyses du solide, l'épaisseur de cette couche serait de l'ordre de 10-20 nm. Les calculs thermodynamiques suggèrent qu'elle serait une combinaison d'hydroxydes (de titane et de zirconium) ou une zirconolite décalcifiée. Cependant, aucune information supplémentaire n'a encore pu être obtenue sur la composition précise et la porosité de cette couche [Leturcq, 2005]. Notons seulement qu'une couche similaire mais d'épaisseur moindre a également été observée sur la zirconolite vierge (Figure IV-4 a) : cette couche s'est formée soit lors de l'amincissement ionique réalisé pour permettre les observations par MET, soit lors de l'étape de polissage sous eau.

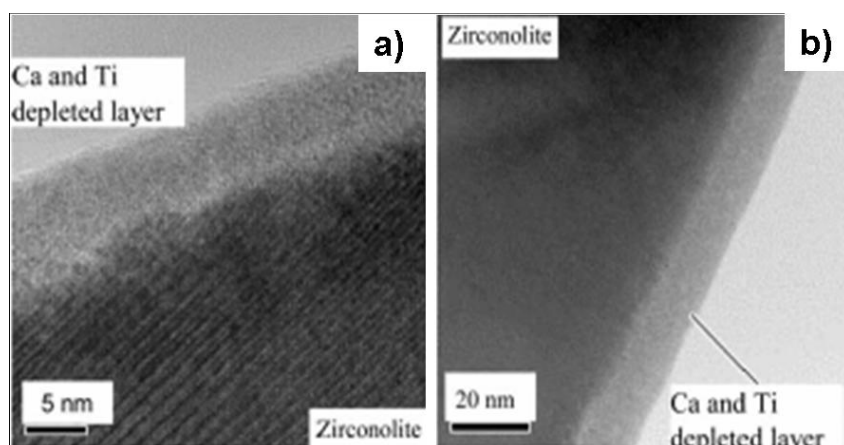


Figure IV-4 : Images MET d'une zirconolite vierge (a) et d'une zirconolite lixiviée (b) mettant en évidence une couche altérée appauvrie en Ca et Ti (d'après [Leturcq, 2005]).

1-2 Résultats obtenus au cours de cette thèse : températures proches de l'ambiante

Les principales études menées jusqu'à présent dans l'eau non renouvelée ont été réalisées à des températures supérieures à 90 °C. Cependant, en condition de stockage, dans quelques milliers d'années, la température sera comprise entre 20 °C et 50 °C. Il est donc nécessaire d'évaluer l'altération de la zirconolite en condition de lixiviation à des températures proches de l'ambiante.

Les résultats exposés dans cette partie concernent les expériences de référence réalisées au cours de cette thèse. Le déroulement de ces expériences a été décrit dans le paragraphe 4-1 du chapitre III. Elles ont été réalisées sur des cibles frittées pastillées, à 20 et 50 °C, avec de l'eau initialement pure, non renouvelée, avec un rapport S/V de l'ordre de $2.10^{-2} \text{ cm}^{-1}$. Notons juste la présence d'une circulation fermée d'eau avec le dispositif développé à l'IPNL (voir chapitre III, partie 3-1).

Lors de ces expériences, le pH des solutions après lixiviation (notées solutions de contact par la suite) est très instable et varie entre 4,5 et 5,5, ce qui indique le caractère faiblement chargé des solutions.

Pour l'aluminium, la zone qui détermine la limite de solubilité de l'hydroxyde est très large car elle dépend du pH (voir chapitre II, paragraphe 2-2-a), qui varie entre 4,5 et 5,5. D'autre part, les concentrations en aluminium après ultrafiltration sont erronées car l'ultrafiltre, en alumine, induit une pollution : de ce fait, nous ne pouvons pas discuter de la présence d'une phase colloïdale. Le cas des hydroxydes d'aluminium ne sera donc pas traité par la suite.

Enfin, les relâchements mesurés pour le calcium et l'aluminium dans les « blancs » des dispositifs expérimentaux présentent des teneurs proches de ce qui a été mesuré dans les solutions de contact, ce qui indique la présence d'une pollution non contrôlable pour ces éléments (gants talqués, atmosphère ambiante ...), surtout pour le calcium. De ce fait, les valeurs données par la suite concernant les teneurs en aluminium et calcium ne sont que des ordres de grandeur.

1-2-a) A 20 °C

Des expériences de références ont été réalisées à 20 °C pour les deux dispositifs expérimentaux (dont les caractéristiques ont été détaillées dans le chapitre III), pour des durées allant de 1 à 26 heures. Les résultats obtenus à partir des relâchements élémentaires mesurés en solution sont concordants, quel que soit le dispositif expérimental utilisé. Ils sont exposés dans la Figure IV-5, avant et après ultrafiltration des solutions.

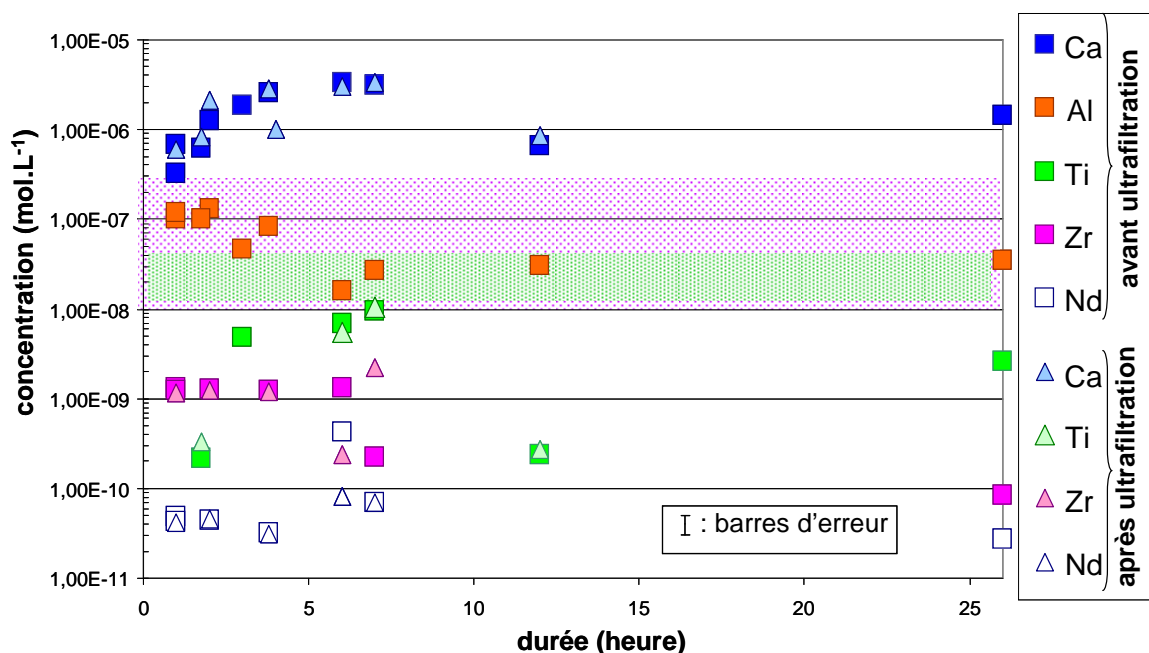


Figure IV-5 : Evolution de la concentration dans les solutions de contact avant et après ultrafiltration pour chaque élément constitutif de la zirconolite, en fonction de la durée de lixiviation, à 20 °C. Les zones en pointillés, colorées respectivement en vert et rose, représentent les limites de solubilité des hydroxydes de titane [Knauss, 2001] et de zirconium [Brown, 2005].

D'après les résultats présentés sur cette figure, on constate que :

- les concentrations en Al, Ti, Zr et Nd dans le lixiviat présentent des valeurs constantes dès la première heure de lixiviation ;
- en ce qui concerne le calcium, on peut noter que sa teneur augmente durant les cinq premières heures de lixiviation. Seulement, comme nous l'avons dit précédemment, les fluctuations des valeurs renseignent sur l'ordre de grandeur des teneurs relâchées. De ce fait, on ne peut rien conclure de cette augmentation.

Ces résultats indiquent donc que l'altération de la zirconolite à 20 °C, dans nos conditions expérimentales, semble cesser très rapidement.

En ce qui concerne le degré de saturation du lixiviat par rapport à des phases hydroxydes de titane et de zirconium, sur la figure ci-dessus on peut voir que les teneurs mesurées en solution sont en dessous de la limite de solubilité de l'hydroxyde. Il est donc naturel de ne pas observer de différences avant et après ultrafiltration.

1-2-b) A 50 °C

Ces expériences de références ont été réalisées à 50 °C de la même manière que précédemment à 20 °C, pour des durées allant de 1 à 7 heures. Les relâchements élémentaires mesurés en solution sont comparés à ceux mesurés à 20 °C dans les solutions de contact filtrées. Les résultats sont présentés dans la Figure IV-6.

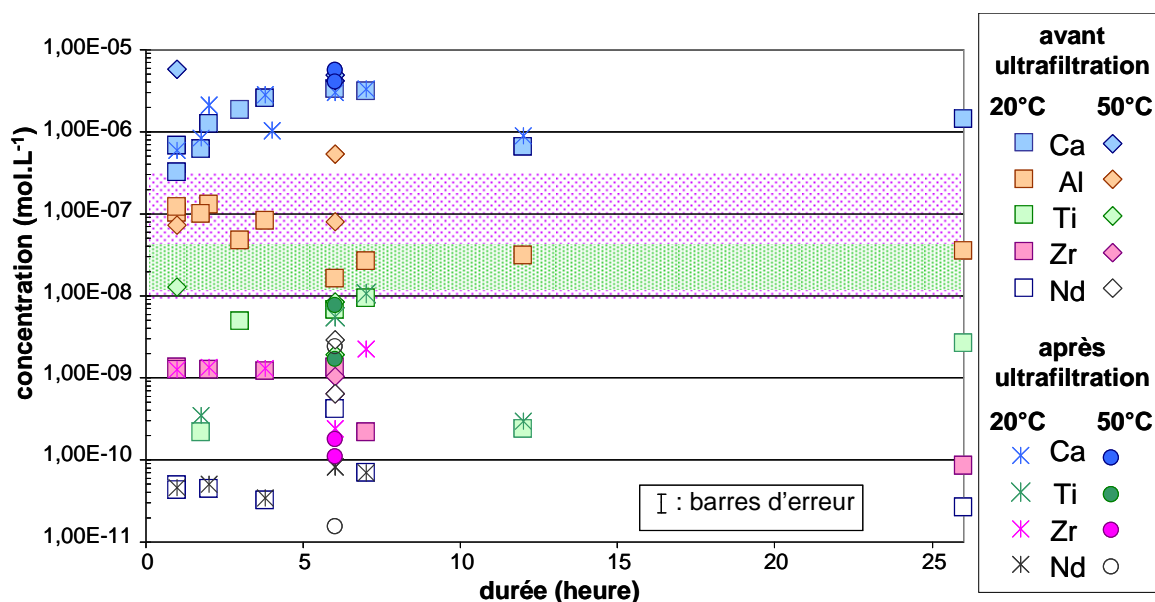


Figure IV-6 : Evolution de la concentration pour chaque élément en fonction de la durée de lixiviation, à 20 °C et à 50 °C, avant et après ultrafiltration. Les zones en pointillés, colorées respectivement en vert et rose, représentent les limites de solubilité des hydroxydes de titane [Knauss, 2001] et de zirconium [Brown, 2005].

On peut voir que les teneurs mesurées pour ces deux températures, avant et après ultrafiltration, sont tout à fait comparables :

- cet écart de température n'induit donc pas de différences significatives dans les relâchements ;
- en ce qui concerne le degré de saturation du lixiviat par rapport à des phases secondaires, les remarques précédemment faites à 20 °C sont applicables à 50 °C.

1-2-c) Incongruence de la dissolution de la zirconolite

Les teneurs relâchées en solution pour les différents éléments peuvent être représentées en termes de pertes de masse normalisées, comme nous l'avons vu dans le paragraphe 2-2-b) du chapitre II. La Figure IV-7 présente l'évolution des pertes de masses normalisées des différents éléments constitutifs de la zirconolite en fonction de la durée de la lixiviation. Sur la figure, les points obtenus à 20 °C et à 50 °C ne sont pas différenciés car, comme nous venons de le voir, les relâchements sont comparables aux deux températures.

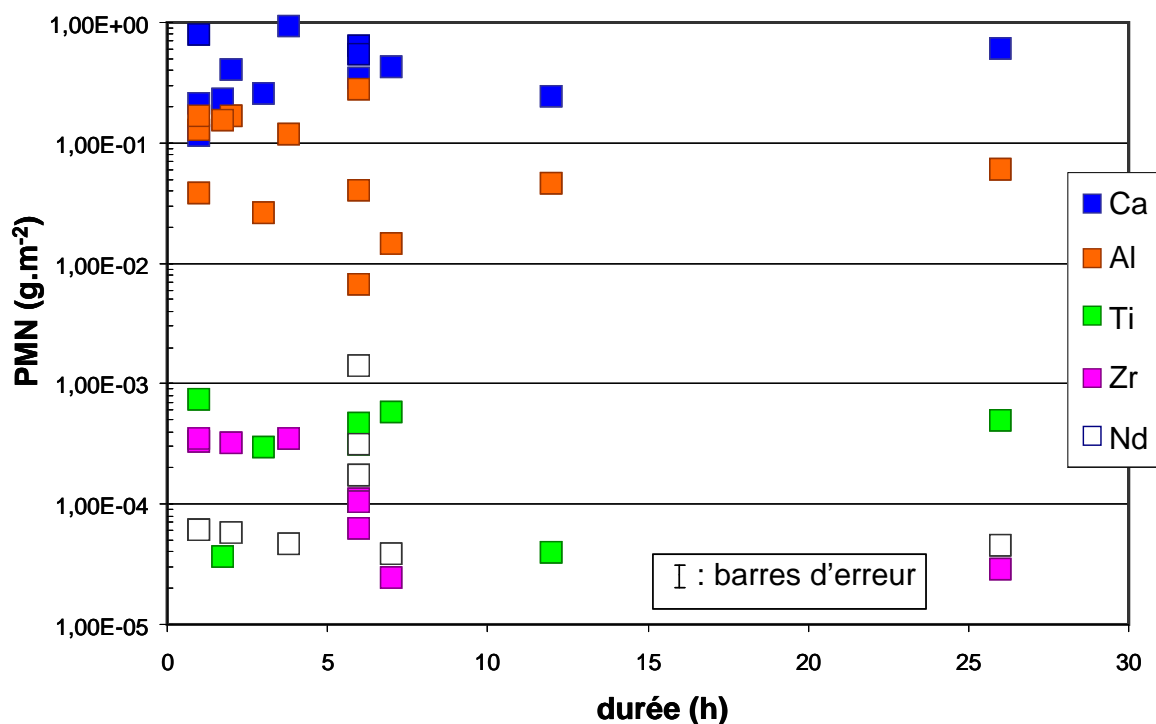


Figure IV-7 : Evolution des pertes de masse normalisées pour chaque élément calculées à partir des teneurs mesurées dans les solutions de contact filtrées, à 20 et à 50 °C.

Sur cette figure, nous pouvons voir que les relâchements élémentaires en calcium et aluminium sont de l'ordre de 10^{-1} g.m^{-2} . Les relâchements en titane, zirconium et néodyme sont environ trois ordres de grandeurs en dessous. Cela signifie que la dissolution de la zirconolite est incongruente.

Ces résultats peuvent être comparés aux résultats obtenus sur des pastilles, à 150 °C, par G. Leturcq et *al.* [Leturcq, 2005] :

- dans le lixiviat, les concentrations des différents éléments constitutifs de la zirconolite atteignent des valeurs constantes très rapidement, ce qui indique un arrêt de l'altération : dès une heure de lixiviation dans le cadre de notre étude (à 20 °C et à 50 °C), et dès le premier jour dans le cas du travail de G. Leturcq et *al.*
- dans les deux études, les teneurs en aluminium et en calcium sont supérieures de 3 ordres de grandeur environ aux teneurs en titane, zirconium et néodyme.

Notons enfin que les relâchements mesurés au cours de notre étude correspondent à une épaisseur calculée dissoute de 20 à 50 nm environ si on se base sur les teneurs en aluminium et calcium respectivement (et sur la base d'une dissolution homogène), et à une épaisseur inférieure à 0,1 nm sur la base du titane, zirconium et néodyme ; cette dernière valeur ne correspondant même pas à l'épaisseur d'une couche atomique si la dissolution se fait de façon homogène sur toute la surface de zirconolite lixiviée ! Cela signifie que la dissolution du titane, du zirconium et du néodyme ne se fait pas de façon homogène sur la surface, mais doit avoir lieu de façon ponctuelle, à certains endroits.

1-2-d) Analyses du solide

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, la couche altérée est très fine, de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur, sur la base des relâchements en Ca et Al, et inférieure à une couche atomique sur la base des relâchements en Ti, Zr et Nd. Nous avons choisi d'analyser la surface des échantillons lixiviés par diverses techniques :

- par spectroscopie infrarouge (IR) en mode réflexion de façon à caractériser l'impact de la lixiviation sur les liaisons chimiques de surface ;
- par XPS (Spectroscopie des Photoélectrons X). La profondeur analysée est de l'ordre de 3 nm. Ces analyses ont pour but de mettre en évidence les forts relâchements en Ca et Al, se traduisant par une modification de la stœchiométrie de l'extrême surface ;
- par ESEM (Environnemental Scanning Electron Microscope, i.e. MEB en mode environnemental) et par AFM (Microscopie à Force Atomique). Ces techniques renseignent sur la topographie de la surface et ont pour but de mettre en évidence les lieux privilégiés de l'altération.

Le principe physique des techniques d'analyses utilisées est décrit dans l'annexe B.

1-2-d-i) Analyses par infrarouge en mode réflexion

Les analyses IR ont été réalisées sur une cible vierge et une cible lixiviée. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV-8.

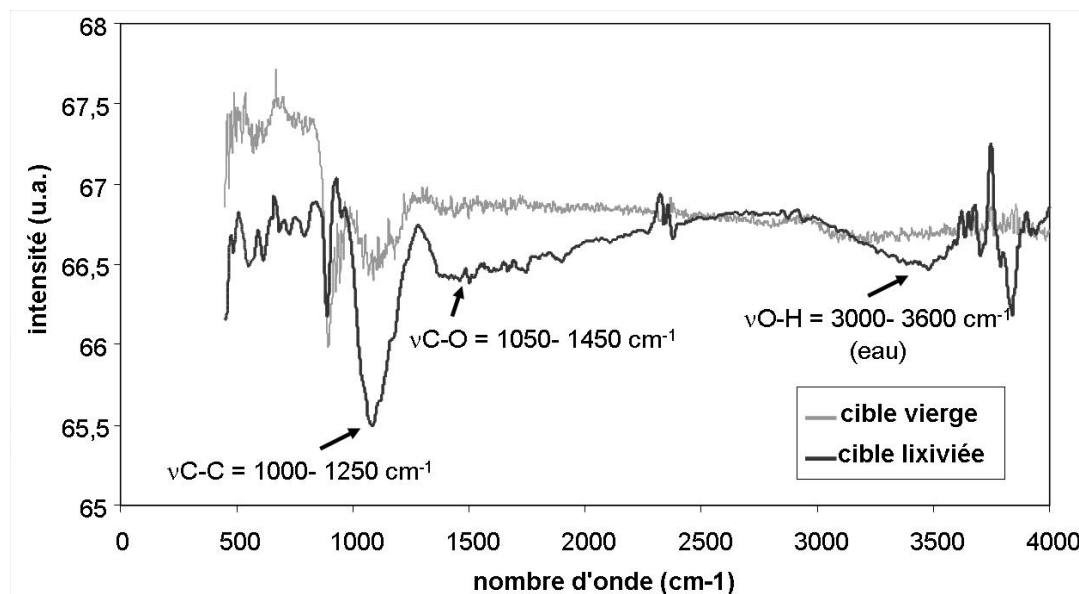


Figure IV-8 : Spectres infrarouge obtenus sur une zirconolite vierge (gris) et une zirconolite lixiviée à 20 °C pendant 7 heures (noir).

Sur cette figure, après lixiviation, on observe l'apparition de la bande de vibration OH liée à l'hydratation du solide. On constate également la présence de bandes de vibration des liaisons C-C et C-O, dont l'intensité augmente après lixiviation, ce qui indique la présence d'une pollution de l'extrême surface par du carbone.

1-2-d-ii) Analyses par XPS

Les échantillons de zirconolite, aussi bien vierges que lixiviés, étant pollués en extrême surface par du carbone (de 35 à 40 %), l'analyse XPS a nécessité une légère abrasion de la surface sur une épaisseur d'environ 1 nm (ions Ar⁺, 500 V, 20 secondes) de façon à éliminer cette pollution.

Les analyses XPS ont été réalisées en plusieurs zones de chaque cible. La taille du faisceau est de l'ordre de 200 µm. Pour une cible donnée, les spectres obtenus sur les diverses zones sont comparables. La Figure IV-9 décrit l'allure des spectres obtenus sur une cible vierge et sur une cible ayant été lixiviée dans l'eau initialement pure pendant 7 heures. On peut remarquer que l'allure générale de ces deux spectres est identique.

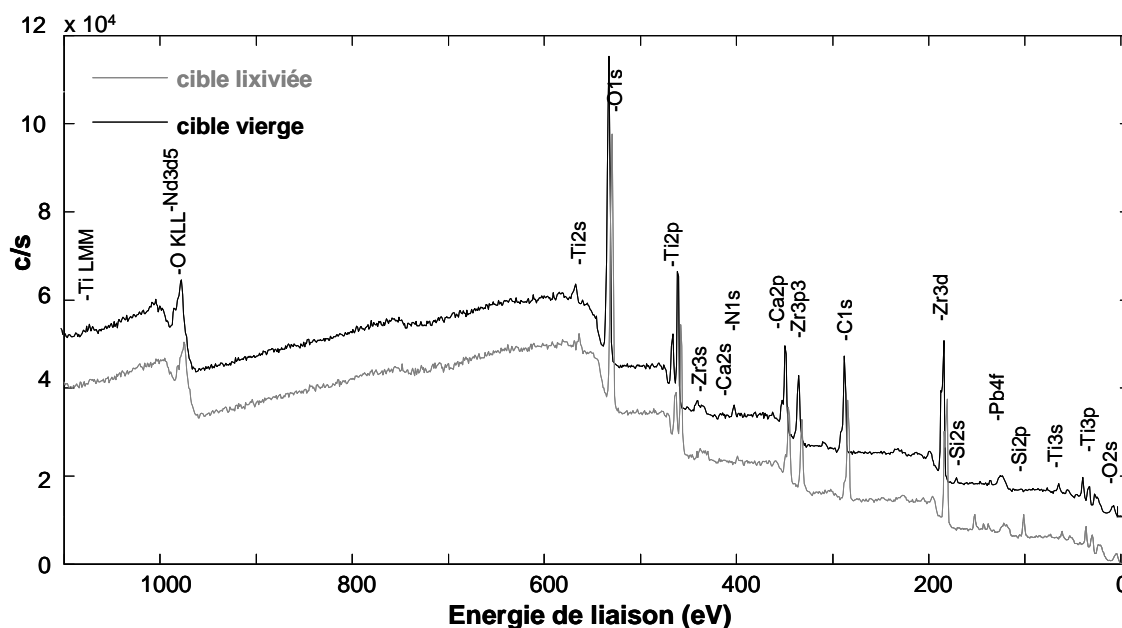


Figure IV-9 : Spectres XPS d'un échantillon de zirconolite vierge (noir) et d'un échantillon de zirconolite lixivié dans l'eau initialement pure pendant 7 heures à 20 °C (gris).

Le signal provenant du néodyme (vers 982 eV) n'est pas visible car il est masqué par le signal Auger de l'oxygène.

La détermination de l'aire des pics 1s de l'oxygène, 2p_{1/2} et 2p_{3/2} du titane et du zirconium, 2p_{1/2} du calcium et enfin 2s de l'aluminium permet de calculer la proportion observée en extrême surface pour chaque type d'élément. Les résultats obtenus sont détaillés dans le Tableau IV-1. La concentration déterminée pour chaque élément est comparée à sa concentration au sein de la matrice (déterminée par la même technique mais après abrasion d'une épaisseur de 20 nm environ) ainsi qu'à la concentration théorique calculée à partir de la formule brute de la zirconolite.

Concentrations élémentaires (en %)	O	Ti	Zr	Ca	Al
Cible de référence (vierge)	62,1 ± 1,2	19,6 ± 1,0	11,5 ± 0,6	4,7 ± 0,2	2,1 ± 0,1
Cible lixiviée 7 h à 20 °C	63,4 ± 1,3	19,1 ± 1,0	11,2 ± 0,6	4,1 ± 0,2	2,2 ± 0,1
Cible de référence à 20 nm de profondeur	58,8 ± 1,2	17,7 ± 0,9	13,6 ± 0,7	8,0 ± 0,4	1,9 ± 0,1
Concentrations attendues (en %)	64,8	16,7	9,3	7,4	1,8

Tableau IV-1 : Pourcentages atomiques calculés par déconvolution des signaux correspondants à O, Ti, Zr, Ca et Al (appareil PHI Quantera SXM), pour la cible vierge (en surface et en profondeur) et la cible lixiviée dans l'eau initialement pure pendant 7 heures à 20 °C. La précision sur l'analyse quantitative est de 2 à 5 % selon la teneur, avec une justesse de 20 %. L'erreur annoncée dans le tableau correspond à une erreur de 2 % pour l'oxygène et une erreur de 5 % sur la précision de la mesure pour les autres éléments. Ces données sont comparées à la concentration théoriquement attendue d'après la formule brute de la zirconolite ($\text{Ca}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{ZrTi}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_7$).

Si on compare les concentrations expérimentales mesurées en profondeur aux concentrations théoriques, on constate un appauvrissement en oxygène et un enrichissement pour les autres éléments. Expérimentalement, ceci peut s'expliquer lors de l'abrasion par l'expulsion préférentielle des éléments légers, par rapport aux éléments lourds de la zirconolite.

D'autre part, on peut remarquer que :

- entre la cible vierge et la cible lixiviée, il n'y a pas de modifications des valeurs des concentrations atomiques pour les différents éléments quantifiés ;
- par contre, un appauvrissement en calcium est à noter à la surface des zirconolites étudiées : à 20 nm de profondeur, la concentration mesurée est proche de la concentration attendue théoriquement, alors qu'en extrême surface, on remarque une diminution de la moitié de la concentration en calcium.

Cet appauvrissement en calcium de l'extrême surface provient sans doute de l'étape de polissage sous eau (voir chapitre III, paragraphe 2-1). Par conséquent, du fait de cet appauvrissement, les éléments relâchés lors des expériences de lixiviation proviennent d'une couche plus profonde, comme on peut le voir sur la Figure IV-10.

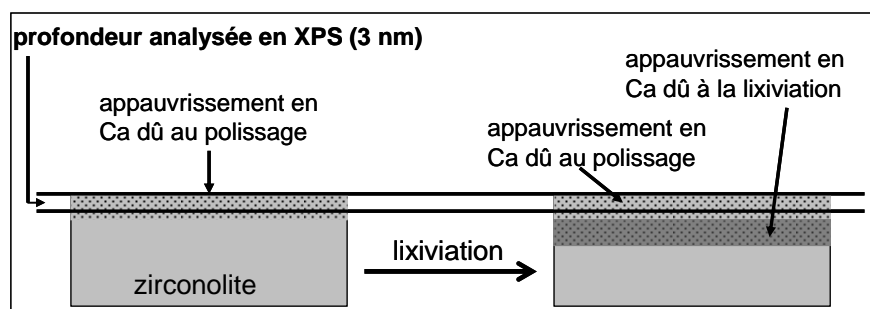


Figure IV-10 : Schéma représentant l'évolution de la surface de la zirconolite avant et après lixiviation. Comparaison avec l'épaisseur analysée par XPS.

Cette épaisseur altérée en condition de lixiviation n'est pas analysable par XPS sans une abrasion conséquente, ce qui explique pourquoi l'analyse XPS de l'extrême surface n'a

pas permis de mettre en évidence des modifications des concentrations atomiques des différents éléments entre une cible vierge et une cible lixiviée.

En ce qui concerne Ti et Zr, il n'y a pas de différence entre les concentrations mesurées au sein de la matrice et à la surface : les relâchements sont trop faibles pour que des différences significatives soient mesurées par analyse XPS.

1-2-d-iii) Analyses topographiques (ESEM et AFM)

Des cibles vierges et des cibles lixiviées ont été analysées par AFM et par ESEM. En ESEM, on s'est placé en mode environnemental, sous une tension d'accélération de 10 kV et une pression partielle d'eau de 2,0 torr (soit environ 267 Pa). La tension d'accélération est faible car ainsi, le faisceau d'électrons pénètre peu dans le matériau et on récupère le signal de l'extrême surface. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV-11. En AFM, on s'est placé en mode non contact (voir le principe dans l'annexe B). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV-12.

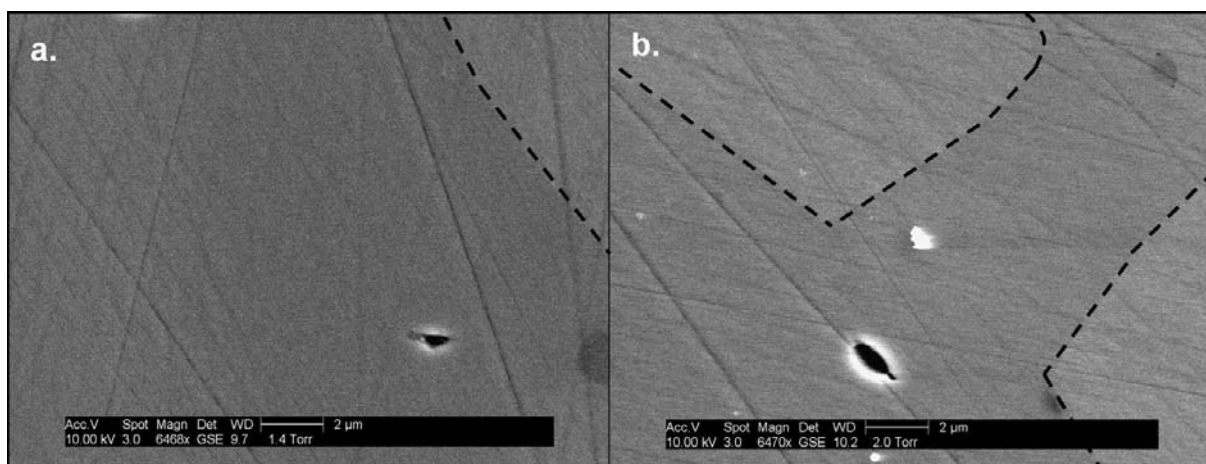


Figure IV-11 : Images ESEM obtenues sur une cible vierge (figure a) et sur une cible lixiviée pendant 7 heures à 20 °C (figure b). Ces figures ont été obtenues par détection des électrons secondaires (mode GSE), avec un grossissement de 6470. Des traits tirés permettent de visualiser la délimitation entre les grains orientés de façon différente (contraste de gris différent).

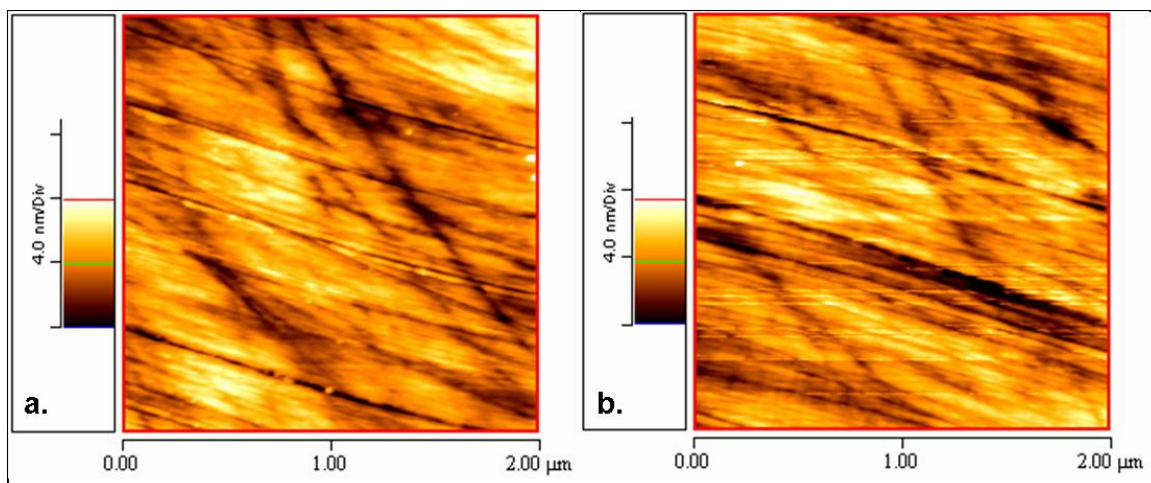


Figure IV-12 : Images en AFM de la surface d'une zirconolite vierge (a) et d'une zirconolite lixiviée durant 7 heures à 20 °C (b).

En ce qui concerne l'ESEM, d'après la figure ci-dessus, sur les deux images, on peut voir :

- la délimitation entre les grains de zirconolite orientés de façon différente les uns par rapport aux autres (traits tiretés). En effet, selon leur orientation, la profondeur de pénétration des électrons varie, ce qui entraîne un contraste différent dans les couleurs et l'observation de nuances de gris ;
- des rayures visibles qui sont des traits de polissage. Ces traits sont très visibles sur les deux images. De ce fait, il est difficile de différencier la surface vierge de la surface lixiviée.

Les analyses AFM présentées sur la Figure IV-12 viennent compléter la deuxième observation faite précédemment, à propos des traits de polissage. En résumé pour l'analyse topographique, la surface d'une zirconolite lixiviée n'est pas différenciable de celle d'une zirconolite vierge. Par contre, on peut supposer que les nombreux traits de polissages à la surface des échantillons sont des zones privilégiées pour l'altération de la zirconolite, bien que cela ne soit pas visible sur les figures précédentes.

1-2-d-iv) Bilan sur les analyses du solide

Les diverses techniques d'analyse du solide utilisées n'ont pas permis d'observer de différences entre une surface vierge et une surface lixiviée, mis à part l'hydratation de celle-ci après lixiviation (par spectroscopie IR).

Les analyses XPS ont tout de même pu mettre en évidence, même sur les cibles vierges, une couche altérée, appauvrie en Ca, d'une épaisseur inférieure à 20 nm, s'étant sans doute formée lors de l'étape de polissage. De ce fait, la lixiviation va induire une augmentation de l'épaisseur de cette couche, mais la spectroscopie XPS, sans abrasion conséquente de la surface, n'est pas une technique appropriée pour observer l'altération de la zirconolite en condition de lixiviation.

Les analyses topographiques n'ont pas permis d'observer de différences notables entre la surface d'une cible vierge et celle d'une surface altérée. On peut par contre penser que les nombreux traits de polissage sont des lieux privilégiés de l'altération.

2 Influence de l'état de surface de la zirconolite

2-1 Amorphisation de la structure en condition de stockage

En condition de stockage, la zirconolite contenant des déchets radioactifs va subir des irradiations internes dues à l'émission de particules (β , γ , α puis principalement α) lors de la désintégration des radionucléides incorporés.

En considérant uniquement les désintégrations α et un taux d'incorporation de 10 % en oxydes d'actinides, dans les proportions en actinides données dans le tableau I-2 du chapitre I, on peut calculer le nombre d'alphas émis en fonction du temps, en utilisant pour chaque radionucléide une loi de décroissance exponentielle. Les résultats de ces calculs sont présentés dans le Tableau IV-2.

	Np 237	Am 241	Am 243	Cm 245	Cm 244	au total
periode (années)	2410000	432	7380	8500	18	
proportion de chaque isotope (en % massique)	53,54	28,64	17,18	0,06	0,58	100
masse d'actinide dans 1g de zirconolite chargée à 10 % en oxyde (en mg)	44,5	23,9	14,3	0,05	0,48	83,23
nombre d'atomes initialement présents	1,1E+20	6,0E+19	3,6E+19	1,3E+17	1,2E+18	2,1E+20
nbre d'alphas émis en 50 ans par g de zirconolite	1,6E+15	4,6E+18	1,7E+17	5,4E+14	1,0E+18	5,8E+18
nbre d'alphas émis en 100 ans par g de zirconolite	3,3E+15	8,8E+18	3,3E+17	1,1E+15	1,2E+18	1,0E+19

Tableau IV-2 : Calcul du nombre d'alphas émis au bout de 50 et 100 ans par gramme de zirconolite, pour une zirconolite chargée à 10 % en oxyde d'actinides mineurs.

D'après les résultats présentés dans le tableau ci-dessus, on constate que la dose d'amorphisation totale de la zirconolite (environ 5.10^{18} alphas.g⁻¹ [Advocat, 2002]) sera atteinte rapidement, après une période de l'ordre de 50 ans. En condition de stockage, lorsque l'eau arrivera au contact du colis de déchets, après plusieurs milliers d'années, la matrice zirconolite sera donc amorphe : il est donc nécessaire de comprendre dans quelle mesure cette amorphisation va endommager la structure cristalline de la zirconolite et entraîner une modification potentielle de sa durabilité chimique dans l'eau.

2-2 Endommagement de la structure cristalline

Depuis le début des années 1980, de nombreuses études ont été réalisées sur la zirconolite (synthétique, dopée aux actinides) pour comprendre l'endommagement de la structure cristalline sous l'effet de la désintégration α :

- des échantillons de zirconolite ont été synthétisés avec 3% en masse de ²⁴⁴Cm ([Weber, 1986] et [Mitamura, 1994]), d'autres avec 1,5% en masse de ²³⁸Pu ([Clinard, 1984] et [Clinard, 1982]) et jusqu'à plus de 10% en masse de PuO₂ [Jorion, 2006]. Des doses cumulées égales à 5.10^{20} désintégrations α /g ont ainsi été atteintes au bout de quelques années [CEA, 2001] ;
- des analogues naturels de diverses provinces géographiques ont été examinés. Ceux originaires de Sri Lanka (550 millions d'années, 20% en masse de ThO₂) ont été parmi les plus « féconds ». Il s'agit de cristaux partiellement voire

totalemet métamictes, ayant cumulé des doses comprises entre 5.10^{18} et $2,5.10^{21}$ désintégrations α/g [Ewing, 1992] ;

- des irradiations externes de zirconolite synthétique ont été réalisées, avec des ions lourds tels que Ar^+ (0,6 à 3MeV), Kr^+ (1 à 1,5MeV), Pb^+ et Bi^+ (40 à 240keV). Dans certaines études, des faisceaux d'ions d'énergie 10 à 50 fois supérieure à l'énergie des noyaux de recul liés aux désintégrations α (qui sont typiquement de l'ordre de 100keV) ont été employés [CEA, 2001].

L'ensemble de ces études a montré que la zirconolite s'amorphise suivant un processus d'accumulation puis de recouvrement de traces amorphes initiées par les noyaux de recul [Ewing, 1992]. Pour une dose supérieure à $5.10^{18} \alpha.g^{-1}$, la structure devient totalement amorphe [Jorion, 2006]. A l'état métamicté, il y a conservation plus ou moins marquée d'un ordre local dans la zirconolite. Par contre, la périodicité est perdue au-delà de la sphère des premiers voisins des cations métalliques [Farges, 1993].

Sous auto-irradiation, une dose supérieure à $10^{20} \alpha.cm^{-3}$ entraîne une diminution de la dureté de la zirconolite d'environ 30% : à basse température, l'amorphisation s'accompagne d'un gonflement [Weber, 1986]. Le gonflement macroscopique observé est, à l'ordre de la microfissuration près, du même ordre de grandeur que le gonflement microscopique : à température ambiante, au dessus d'une dose cumulée de $2,2.10^{18} \alpha.g^{-1}$, les gonflements macroscopique et microscopique sont de l'ordre de 2,2 % et 1,3 % respectivement. Notons également qu'au dessus de la dose d'amorphisation totale ($5.10^{18} \alpha.g^{-1}$), le gonflement macroscopique cesse [Clinard, 1984]. Ce gonflement semble être directement lié aux dommages créés par les désintégrations alpha ([Deschanel, 2004] et [Jorion, 2006]).

La modélisation atomistique par dynamique moléculaire des cascades de déplacements atomiques a mis en évidence les séquences de transformation au cœur de ces cascades. A la périphérie de ces dernières, des processus de restauration apparaissent [NOMADE, 2002].

2-3 Lixiviation de zirconolites amorphisées

2-3-a) Données bibliographiques

Des zirconolites synthétiques amorphisées par implantation d'ions lourds Pb^{3+} sur 100 nm de profondeur ainsi que des zirconolites naturelles métamictes riches en U et Th ont été lixiviées de façon à évaluer leur durabilité chimique [Fillet, 2004]. La Figure IV-13 décrit l'évolution des pertes de masse normalisées, basées sur le relâchement du calcium, en fonction du temps de lixiviation. Il a été montré que malgré l'amorphisation de la structure, leur durabilité chimique n'était pas notablement modifiée : V_0 varie de moins d'un facteur 1,5 par rapport aux résultats obtenus sur la céramique initialement saine [Fillet, 2004]. Après quelques jours, la vitesse diminue de plus de quatre ordres de grandeur, de la même façon que pour la céramique saine. En conclusion, l'amorphisation ne modifie pas fondamentalement la durabilité chimique de la zirconolite.

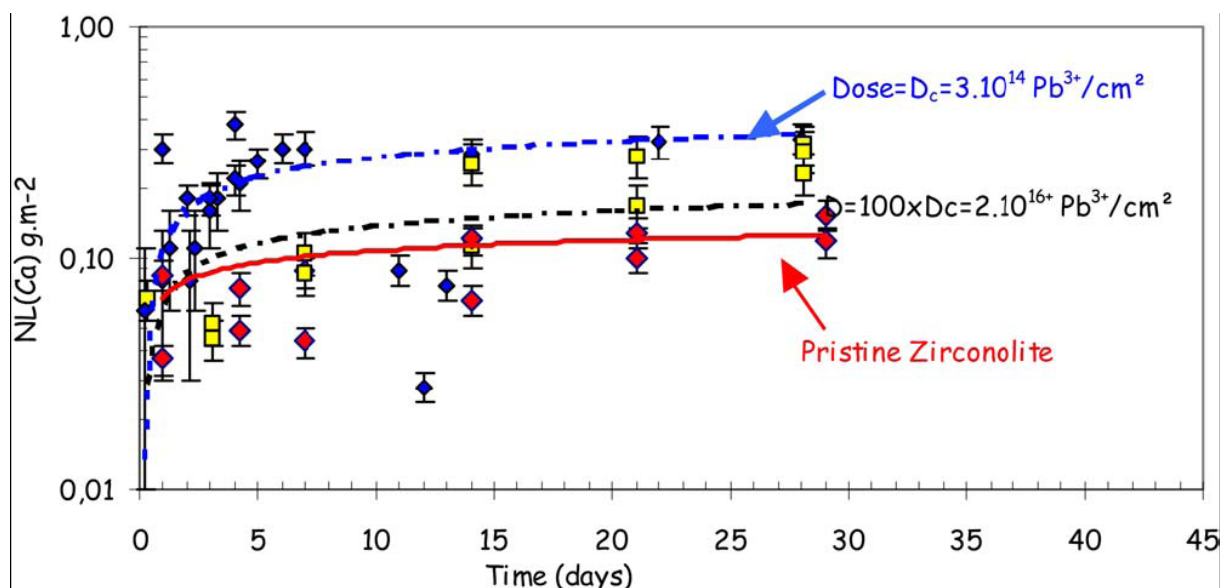


Figure IV-13 : Zirconolites dopées au Nd, lixiviées en mode Soxhlet, à 100 °C, dans l'eau initialement pure, avant et après avoir été irradiées par des ions lourds. Les pertes de masse normalisées en Ca (notées NL(Ca)) sont en rouge pour la zirconolite saine (pristine zirconolite), en bleu après irradiation aux ions Pb (dose = 3×10^{14} ions.cm⁻²) et en jaune après irradiation aux ions Pb (dose = 2×10^{16} ions.cm⁻²). Figure extraite de [Fillet, 2004].

2-3-b) Résultats obtenus à température ambiante

Les résultats présentés précédemment ont été obtenus à 100 °C, ce qui est la température maximale prévue en condition de stockage. Au cours de cette thèse, nous avons complété cette étude en travaillant à 20 °C, en milieu non renouvelé. Les cibles lixiviées ont été au préalable amorphisées en surface par implantation d'ions Bi⁺⁺ (voir le paragraphe III-2-3 du chapitre III).

Les teneurs relâchées pour les différents éléments constitutifs de la zirconolite ont été mesurées. Elles sont représentées sur la Figure IV-14 en fonction de la durée de lixiviation, pour les solutions filtrées. Ces données sont comparées aux résultats obtenus sur des zirconolites saines (paragraphe 1-2). Les teneurs dans les solutions ultrafiltrées ne sont pas représentées pour plus de clarté, car elles sont comparables aux teneurs dans les solutions filtrées.

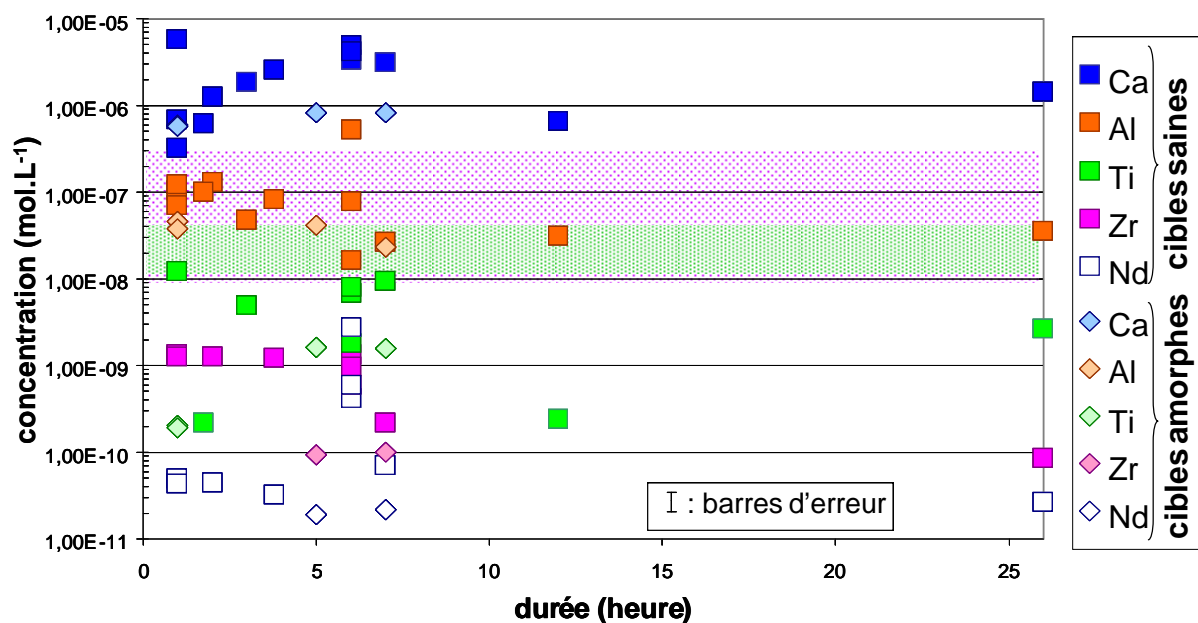


Figure IV-14 : Evolution des relâchements élémentaires dans les solutions filtrées en fonction de la durée de lixiviation, à 20 °C. Les carrés représentent les relâchements observés pour les cibles de zirconolite saines. Les losanges représentent les résultats obtenus respectivement pour des cibles de zirconolite amorphisées en surface. Les zones en pointillés, colorées respectivement en vert et rose, représentent les limites de solubilité des hydroxydes de titane [Knauss, 2001] et de zirconium [Brown, 2005].

Nous pouvons voir que les relâchements mesurés, ainsi que les remarques faites sur les degrés de saturation du lixiviat par rapport à des phases secondaires, sont les mêmes sur cibles saines et sur les cibles amorphisées. De la même façon que ce qui a été vu dans la littérature [Fillet, 2004], il n'y a pas d'influence notable de l'état de surface de la zirconolite (saine ou amorphe) sur les relâchements en solution à température ambiante.

3 Conclusion

Nous avons réalisé des expériences de lixiviation à 20 et à 50 °C, dans l'eau initialement pure, sur des cibles de zirconolites saines ou amorphisées en surface. Les résultats obtenus ont montré que les teneurs relâchées sont les mêmes quels que soient la température (20 ou 50 °C) et l'état de surface de la zirconolite (saine ou amorphe).

Ces résultats sont comparables aux données décrites dans la littérature, à savoir que :

- les teneurs relâchées sont très faibles. Elles deviennent constantes dès la ou les premières heures de lixiviation, ce qui indique un arrêt de l'altération [NOMADE, 2002] ;
- les relâchements en aluminium et calcium sont de l'ordre de $0,1 \text{ g.m}^{-2}$, et les relâchements en titane, zirconium et néodyme sont 3 ordres de grandeur en dessous [Leturcq, 2005] ;
- il n'y a pas d'influence de l'état de surface de la zirconolite [Fillet, 2004]

De plus, les teneurs en titane et zirconium sont inférieures aux limites de solubilité des hydroxydes correspondant, ce qui est cohérent avec le fait de n'observer aucune différence avant et après ultrafiltration des solutions.

Les analyses de la surface du solide n'ont pas permis d'observer de différences dues à l'altération de la zirconolite en condition de lixiviation. En effet, cette altération étant très faible, il est difficile de pouvoir l'apprécier sur le solide. Seule l'analyse par spectroscopie IR a permis de mettre en évidence l'hydratation de la surface après lixiviation.

Enfin, les expériences présentées dans ce chapitre servent de référence aux expériences réalisées en condition radiolytique et qui font l'objet du chapitre suivant.

Chapitre V : Effets de la radiolyse de l'eau

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'influence de la radiolyse de l'eau sur l'altération de la zirconolite. Comme nous l'avons vu dans le chapitre III, nous avons choisi d'irradier l'eau de façon externe, par des faisceaux de protons ou d'alphas, avec un flux supérieur de 5 ordres de grandeurs environ à ce qui est prévu en condition de stockage, de façon à exacerber les effets de la radiolyse de l'eau.

Nous avons fait varier plusieurs facteurs tels que la température, les conditions d'irradiation du solide, l'état de la zirconolite (saine ou amorphe) et la présence de complexants dans la solution de lixiviation.

Les expériences hors radiolyse, dont les résultats ont été présentés précédemment dans le chapitre IV, servent de référence aux expériences réalisées en condition radiolytique.

Notons que pour toutes ces expériences réalisées dans l'eau initialement pure, le pH mesuré dans la solution irradiée varie entre 4,5 et 5,5, et il est instable. Ceci indique que les solutions sont peu chargées en ions. Seules les expériences effectuées en présence de complexants présentent un pH plus faible et stable, allant de 2,8 à 3,0.

Enfin, comme nous l'avons dit dans le chapitre IV, une pollution extérieure, provenant à la fois de l'utilisation de gants talqués et de l'atmosphère ambiante, affecte les teneurs en aluminium et calcium. Les effets de cette pollution sont surtout notables pour le calcium. En ce qui concerne l'aluminium, l'influence de cette pollution est plus importante lors des expériences réalisées au CERI qu'à l'IPNL.

1 Influence de la radiolyse de l'eau

Dans cette partie, nous allons comparer les résultats obtenus pour les expériences en condition radiolytique aux expériences de référence, réalisées hors radiolyse, de façon à évaluer l'influence de la radiolyse de l'eau sur les relâchements élémentaires.

Nous rappelons que les solutions de contact (expériences de référence) sont restées en contact avec la zirconolite aussi longtemps que les solutions irradiées.

1-1 Sans irradiation du solide

Les résultats obtenus en condition radiolytique à 20 °C et à 50 °C sans irradiation du solide sont présentés dans la Figure V-1. Ils sont comparés aux résultats concernant les expériences de référence, déjà présentés dans les figures IV-5 et IV-6 du chapitre IV. Sur cette figure, le trait plein noir représente la bissectrice.

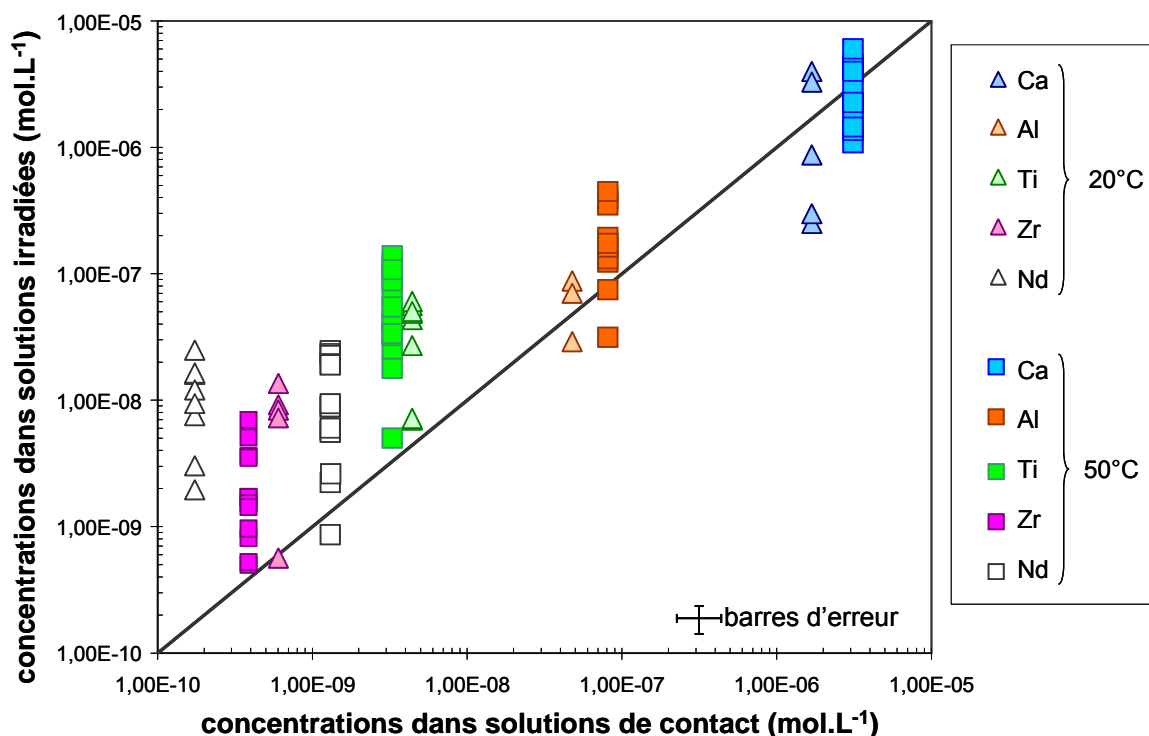


Figure V-1 : Evolution, en représentation log-log, des concentrations dans les solutions irradiées en fonction des concentrations dans les solutions de contact filtrées, pour chaque élément constitutif de la zirconolite, à 20 °C (triangles) et à 50 °C (carrés). Pour les solutions de contact, la concentration prise en compte pour chaque élément est la moyenne des concentrations mesurées lors de chaque expérience de référence. Dans ce cas l'erreur est l'écart à la moyenne. L'erreur en ordonnée est l'erreur sur la mesure ICP-MS, soit $\pm 25\%$.

A partir de cette figure, on peut voir que :

1. quelle que soit la température, les relâchements obtenus en condition radiolytique pour un élément donné sont du même ordre de grandeur ;
2. les points correspondant au titane, au zirconium et au néodyme sont situés au dessus de la bissectrice, ce qui indique que ces éléments sont préférentiellement relâchés en

condition radiolytique. On observe une augmentation des relâchements de 1 à 2 ordres de grandeur pour ces éléments par rapport aux teneurs mesurées lors des expériences de référence ;

3. concernant les relâchements en calcium et aluminium, les points sont situés autour de la bissectrice, ce qui signifie que les relâchements en condition radiolytique sont du même ordre de grandeur que les relâchements mesurés lors des expériences de référence. Deux hypothèses peuvent expliquer ce résultat :
 - Soit les relâchements pour ces éléments ne sont pas influencés par la radiolyse de l'eau ;
 - Soit l'effet de la radiolyse de l'eau est masqué par la pollution affectant ces éléments. Ceci peut être le cas si les relâchements obtenus en condition radiolytique sont du même ordre de grandeur que les teneurs générées par la pollution.

1-2 Avec irradiation du solide

Ces expériences ont été réalisées avec le faisceau de particules qui traverse la cible de zirconolite avant de s'arrêter dans l'eau. Les résultats obtenus dans cette géométrie sont présentés dans la Figure V-2. Ils sont comparés aux résultats décrits précédemment pour lesquelles il y a eu uniquement radiolyse de l'eau.

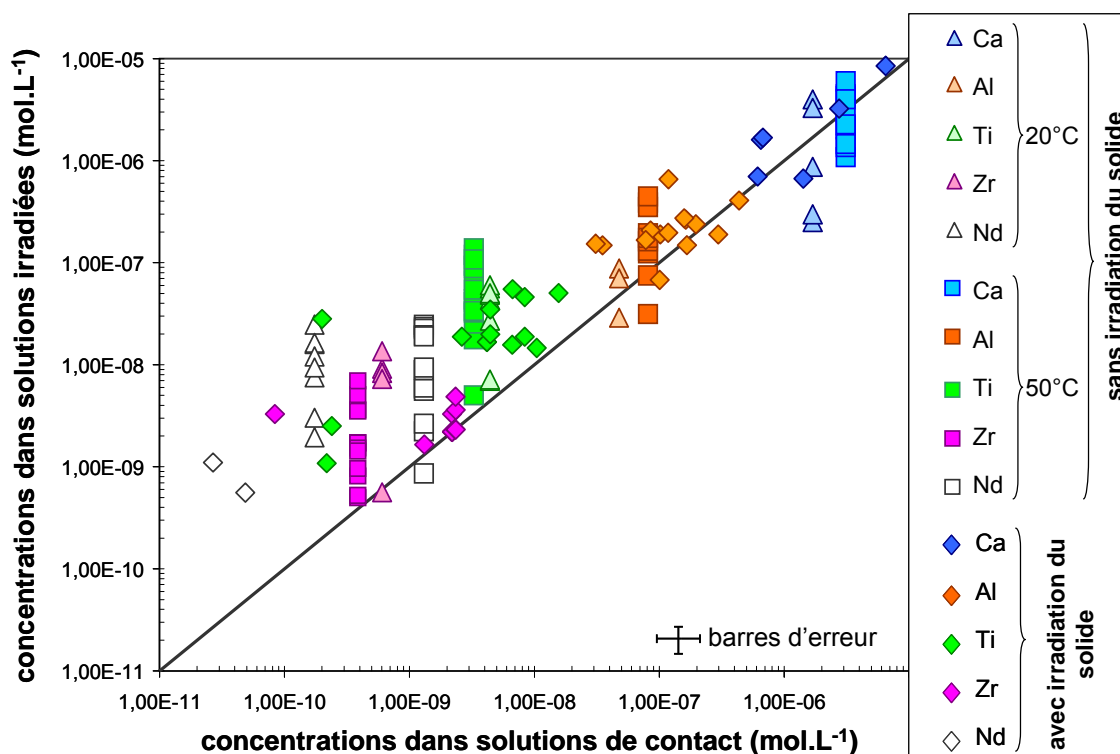


Figure V-2 : Evolution, en représentation log-log, des concentrations dans les solutions irradiées en fonction des concentrations dans les solutions de contact filtrées, pour chaque élément constitutif de la zirconolite. Les losanges représentent les résultats obtenus dans le cas où la radiolyse de l'eau est couplée à l'irradiation du solide. Pour ces points, l'erreur indiquée, qui est de $\pm 25\%$, provient de l'erreur sur la mesure ICP-MS. Ils sont comparés aux résultats décrits précédemment dans la Figure V-1.

Quelle que soit la géométrie étudiée, il apparaît que les relâchements en condition radiolytique sont du même ordre de grandeur avec (losanges) ou sans irradiation du solide (carrés et triangles). On peut en conclure que l'irradiation du solide n'entraîne pas de différences significatives au niveau des quantités élémentaires relâchées en solution.

1-3 Bilan

Quelles que soient les conditions expérimentales d'irradiation, la radiolyse de l'eau entraîne une augmentation d'un à deux ordres de grandeurs des relâchements en titane, zirconium et néodyme.

La radiolyse de l'eau n'entraîne cependant pas de modification des relâchements en aluminium et calcium. Deux hypothèses ont été émises à ce sujet :

- Soit les relâchements pour ces éléments ne sont pas influencés par la radiolyse de l'eau ;
- Soit l'effet de la radiolyse de l'eau est masqué par une pollution provenant des conditions de travail (gants talqués ...) et affectant ces éléments.

2 Evolution des teneurs en solution

Le but de cette partie est de présenter l'évolution des teneurs en solution aussi bien pour les espèces constitutives de la zirconolite que pour H_2O_2 radiolytique.

Nous allons d'une part nous intéresser à l'évolution de ces teneurs en fonction de l'énergie déposée et, d'autre part, voir comment elles peuvent être corrélées.

2-1 Relâchements élémentaires

Nous avons étudié l'évolution des quantités relâchées en fonction de l'énergie déposée de façon à comprendre si la dissolution de la zirconolite en condition radiolytique est cinétiquement ou thermodynamiquement contrôlée.

Pour cela, les teneurs totales mesurées après lixiviation en condition radiolytique sont présentées en fonction de l'énergie déposée au cours de l'irradiation. Comme nous l'avons vu dans le chapitre III :

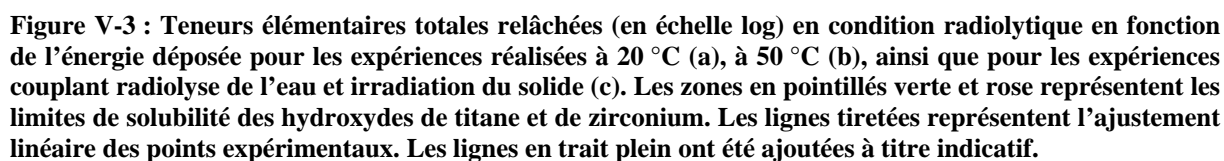
- cette grandeur est directement proportionnelle à la durée d'irradiation dans le cas où il y a uniquement radiolyse de l'eau, le facteur de proportionnalité étant de $(114 \pm 8) \text{ J.heure}^{-1}$;
- cette grandeur dépend à la fois de l'épaisseur de la cible et de la durée de l'irradiation dans le cas où la radiolyse de l'eau et l'irradiation du solide sont couplées.

Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure V-3 (a, b et c), en fonction de la température et de la géométrie d'irradiation. Les limites de solubilité des hydroxydes de titane et de zirconium sont également représentées sur chaque graphe.

Sur ces graphes, on voit que, quelles que soient la température et la géométrie étudiées, dans un premier temps, les quantités relâchées augmentent avec l'énergie déposée : la dissolution est cinétiquement contrôlée. Lorsque la radiolyse de l'eau est couplée à l'irradiation du solide, ce régime est observé pendant toute la durée de l'irradiation (graphe c), pour les teneurs en titane, zirconium et néodyme.

Lorsqu'il n'y a pas irradiation du solide, les teneurs en titane et zirconium atteignent (ou dépassent) les limites de solubilité des hydroxydes correspondants après quelques heures d'irradiation : on observe alors un palier dans les relâchements. Dans ce cas-là, on passe d'un régime cinétiquement contrôlé à un régime thermodynamiquement contrôlé (graphes a et b).

Les régimes cinétiques et thermodynamiques vont maintenant être présentés plus en détails.



2-1-a) Régime cinétique

Ce régime est observé quelles que soient les conditions expérimentales. Cependant, la gamme d'énergie déposée n'est pas la même selon qu'il y ait ou pas irradiation du solide :

- En l'absence d'irradiation du solide, ce régime cinétique est observé pour de faibles énergies déposées i.e. sur des temps courts : une énergie déposée de 300 J à 50 °C et 400 J à 20 °C soit une durée de 3 heures et 4 heures respectivement.
- Lorsqu'il y a irradiation du solide couplée à la radiolyse de l'eau, ce régime est observé pendant toute la durée de l'expérience (soit une énergie déposée de 1000 J).

Les teneurs en aluminium pour les expériences réalisées au CERI et les teneurs en calcium ne seront pas prises en compte dans cette partie du fait de la pollution qui entache les résultats d'une incertitude importante.

Pour les autres éléments, on peut voir que les concentrations augmentent de façon linéaire en fonction de l'énergie déposée : dans ce cas-là, la loi cinétique est d'ordre zéro par rapport aux concentrations élémentaires. Un zoom de la partie cinétique des graphes de la Figure V-3 est présenté dans la Figure V-4. Sur cette figure, la droite reliant les points expérimentaux est obtenue par régression linéaire. Pour chaque élément, le coefficient directeur de cette droite représente la vitesse de relâchement. Les valeurs de ces vitesses sont présentées dans le Tableau V-1.

conditions expérimentales		unités	Ti	Zr	Nd	Al
radiolyse de l'eau uniquement	20 °C	en mol.L ⁻¹ .J ⁻¹	2×10 ⁻¹⁰	4×10 ⁻¹¹	7×10 ⁻¹¹	—
		en mol.L ⁻¹ .heure ⁻¹	2,3×10 ⁻⁸	4,6×10 ⁻⁹	8×10 ⁻⁹	—
		en g.m ⁻² .jour ⁻¹	3,3×10 ⁻²	1,2×10 ⁻²	1,0×10 ⁻¹	—
	50 °C	en mol.L ⁻¹ .J ⁻¹	5×10 ⁻¹⁰	—	9×10 ⁻¹¹	2×10 ⁻⁹
		en mol.L ⁻¹ .heure ⁻¹	5,7×10 ⁻⁸	—	1,0×10 ⁻⁸	2,3×10 ⁻⁷
		en g.m ⁻² .jour ⁻¹	8,2×10 ⁻²	—	1,3×10 ⁻¹	3,01
radiolyse de l'eau + irradiation du solide	20 °C	en mol.L ⁻¹ .J ⁻¹	5×10 ⁻¹¹	8×10 ⁻¹²	3×10 ⁻¹²	—

Tableau V-1 : Vitesses de dissolution à 20 et à 50 °C, avec et sans irradiation du solide, obtenues par régression linéaire des points expérimentaux. Ces vitesses sont exprimées en mol.L⁻¹.J⁻¹, mol.L⁻¹.heure⁻¹ et en g.m⁻².jour⁻¹.

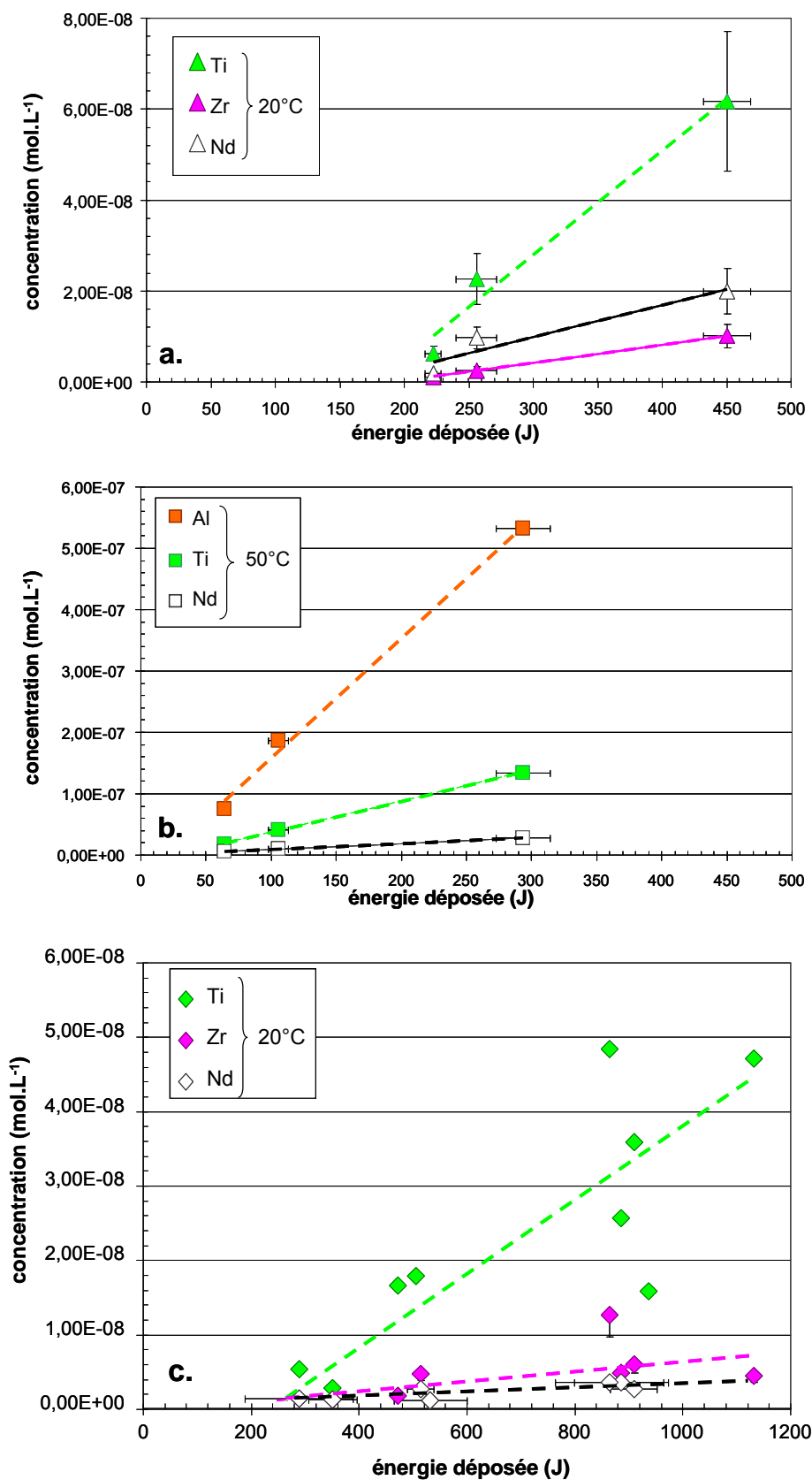


Figure V-4 : Zoom sur les teneurs élémentaires totales relâchées en condition radiolytique en fonction de l'énergie déposée lors du régime cinétique pour les expériences réalisées à 20 °C (a), à 50 °C (b), ainsi que pour les expériences couplant radiolyse de l'eau et irradiation du solide (c). Les lignes tiretées représentent l'ajustement linéaire des points expérimentaux.

Seules les vitesses de relâchement du zirconium à 50 °C et de l'aluminium à 20°C n'ont pas pu être déterminées car les relâchements mesurés dans cette zone sont trop dispersés.

D'autre part, les vitesses de relâchement mesurées lorsqu'il y a irradiation du solide ne peuvent pas être converties en échelle temporelle car dans cette géométrie, l'énergie déposée dépend à la fois de la durée de l'irradiation et de l'épaisseur de la cible traversée (voir chapitre III, paragraphe 3-2-e). Nous pouvons juste dire qu'elles sont plus faibles que lorsqu'il n'y a pas irradiation du solide (en $\text{mol.L}^{-1}.\text{J}^{-1}$).

Dans les autres cas, les vitesses de relâchements des différents éléments sont plus importantes à 50 °C qu'à 20 °C, ce qui est cohérent avec le fait que cette étape cinétique dure moins longtemps à 50 °C.

Si on compare les vitesses mesurées en condition radiolytique aux données bibliographiques obtenues hors radiolyse à 100 °C ou 150 °C ([Fillet, 2004] et [Leturcq, 2005]), on se rend compte que :

- sur la base des relâchements en néodyme, la vitesse initiale de dissolution en condition radiolytique, de l'ordre de $10^{-1} \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$, est supérieure de 5 ordres de grandeurs à la vitesse mesurée hors radiolyse (voir le paragraphe 1-1-a du chapitre IV) ;
- par contre, cette étape cinétique est plus courte sous radiolyse : elle est inférieure à 3 heures en condition radiolytique à 50 °C et de l'ordre de quelques jours hors radiolyse (voir le paragraphe 1-1-b du chapitre IV).

2-1-b) Régime thermodynamique

Dans les conditions étudiées (durée d'irradiation, flux de particules ...), on passe à un régime thermodynamique lorsque la solubilité des hydroxydes de titane et de zirconium contrôle la concentration en solution des éléments. Ce régime est observé lorsqu'il y a radiolyse de l'eau uniquement. En effet, lorsqu'il y a également irradiation du solide, ce n'est qu'aux énergies déposées importantes ($E_{\text{déposée}} > 900 \text{ J}$) que les concentrations en Ti et Zr commencent à atteindre la limite de solubilité des hydroxydes. Des expériences à des énergies déposées plus importantes auraient été nécessaires pour pouvoir éventuellement observer, dans cette géométrie, un régime thermodynamiquement contrôlé.

Cependant, selon la température, les relâchements ne suivent pas la même évolution.

2-1-b-i) A 20 °C

A 20 °C, à la fin de l'étape cinétique, les teneurs relâchées se stabilisent : on observe un palier dans les concentrations. Sur la Figure V-3 (a), pour le titane, le zirconium, le néodyme et l'aluminium, un trait plein permet de visualiser ce palier.

Ce palier est atteint lorsque les concentrations en titane se situent au niveau du maximum de la limite de solubilité de l'hydroxyde et que les concentrations en zirconium se situent au minimum de la limite de solubilité de l'hydroxyde. Dans ces conditions

expérimentales, les limites de solubilité réelles pour les hydroxydes de titane et de zirconium sont donc $4 \cdot 10^{-8}$ et 10^{-8} mol.L⁻¹ respectivement.

En ce qui concerne les concentrations en néodyme, le palier observé ne correspond pas à la limite de solubilité de l'hydroxyde, qui est supérieure à 1 mol.L⁻¹ à pH inférieur à 5,5. La teneur en néodyme n'est donc pas contrôlée par sa solubilité.

2-1-b-ii) A 50 °C

A 50 °C, à la fin de l'étape cinétique, la concentration en titane est supérieure à la limite de solubilité de l'hydroxyde. Puis entre 3 et 5 heures d'irradiation (i.e. 300 et 600 J), sa concentration diminue jusqu'à atteindre la valeur de la limite de solubilité précédemment établie ($4 \cdot 10^{-8}$ mol.L⁻¹). Deux hypothèses peuvent permettre d'expliquer cette évolution :

- La sursaturation en titane entraîne la précipitation de colloïdes. Les concentrations mesurées en solution diminuent au fur et à mesure de la formation de ce précipité, jusqu'à être contrôlées par la limite de solubilité de l'hydroxyde de titane ;
- On se trouve dans le cas décrit dans le paragraphe 2-2-a-iv du chapitre II, où la structure de la phase altérée à la surface de la zirconolite évolue, ce qui induit une modification de sa solubilité : au fur et à mesure que cette phase s'organise, la solubilité des hydroxydes de titane (qui la compose en partie) diminue.

Pour le zirconium, les concentrations mesurées fluctuent, ce qui empêche de décrire leur évolution au cours du temps.

Enfin, les relâchements en néodyme évoluent de la même manière que ceux du titane, sans pour autant être contrôlés par leur solubilité.

2-2 Teneur en H₂O₂

2-2-a) Evolution de la quantité de H₂O₂ radiolytique

La Figure V-5 représente la quantité de peroxyde d'hydrogène formée lors des expériences réalisées en condition radiolytique, avec ou sans irradiation du solide, à 20 °C et à 50 °C, en fonction de l'énergie déposée. Sur cette figure, les quantités expérimentales de peroxyde d'hydrogène formées sous radiolyse sont comparées aux quantités théoriques calculées à partir des rendements radiolytiques primaires à 20 °C et à 50 °C ([Allen, 1961] et [Ferradini, 1999]). Nous pouvons d'ailleurs remarquer que la variation du rendement radiolytique primaire de H₂O₂ est faible entre 20 °C (droite en trait plein) et 50 °C (droite en tirets). Il est de l'ordre de 1 molec.100eV⁻¹, i.e. $1 \cdot 10^{-4}$ mmol.J⁻¹.

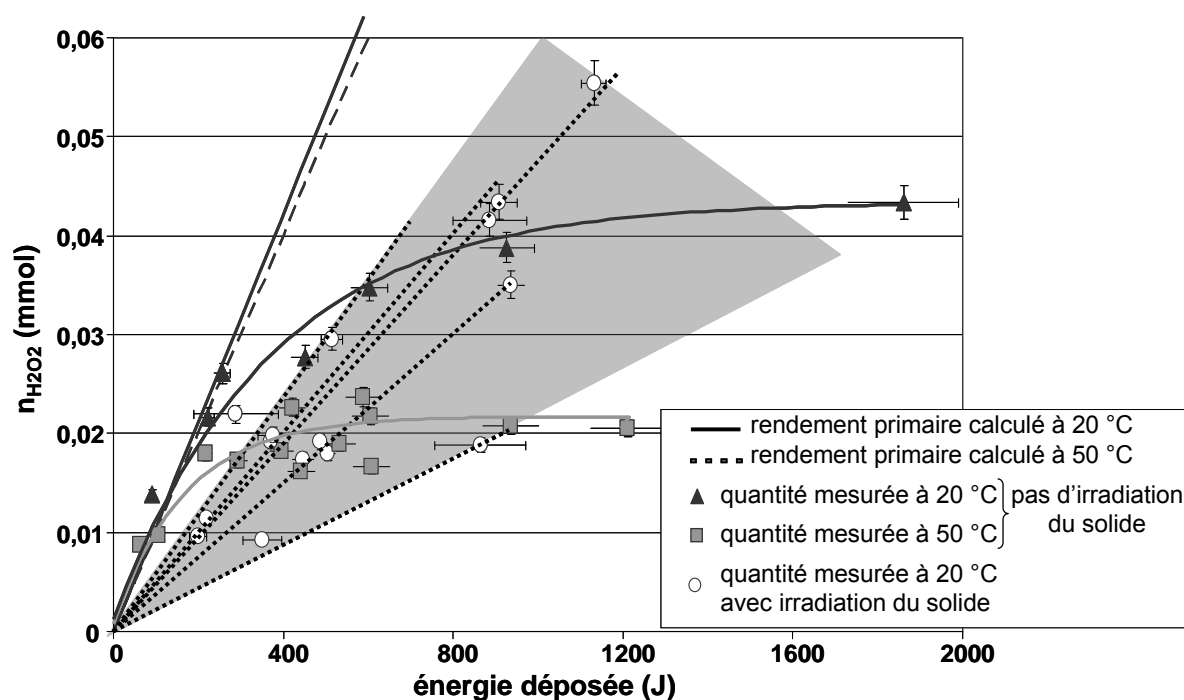


Figure V-5 : Quantités calculées et expérimentales du H_2O_2 radiolytique formé au cours de l'irradiation en fonction de l'énergie totale déposée dans la solution par les protons, pour les expériences réalisées à 20 °C (triangles noirs) et à 50 °C (carrés gris), et par les particules alphas pour les expériences couplant radiolyse de l'eau et irradiation du solide (ronds blancs). Les droites en trait plein et en tiretés représentent la quantité de H_2O_2 continuellement formée durant l'irradiation et calculée à partir des rendements radiolytiques primaires. Les courbes grises et noires représentent les ajustements des points expérimentaux à 50 °C et à 20 °C suivant une loi exponentielle. La zone triangulaire grise et les droites en pointillés représentent respectivement l'évolution globale de la quantité de H_2O_2 formé en fonction de l'énergie déposée lorsqu'il y a irradiation du solide et l'ajustement des points expérimentaux obtenus pour une épaisseur donnée de zirconolite traversée par le faisceau de particules.

Les quantités de H_2O_2 formées radiolytiquement sont du même ordre de grandeur quelle que soit la géométrie considérée. Cependant, l'allure de la courbe obtenue lorsqu'il y a irradiation du solide (zone en gris) est différente de celle des deux autres courbes, obtenues à 20 et 50 °C. Nous pouvons remarquer que l'évolution de la quantité de H_2O_2 formé en fonction de l'énergie déposée suit la même allure que l'évolution des teneurs élémentaires relâchées (Figure V-3 du paragraphe précédent). En effet, on constate que :

- Dans la géométrie couplant radiolyse de l'eau et irradiation du solide, l'évolution de H_2O_2 en fonction de l'énergie déposée est linéaire, pour une épaisseur de zirconolite traversée donnée [Tribet, 2006]. Notons également que la quantité de H_2O_2 demeure toujours inférieure à la valeur provenant des rendements radiolytiques primaires ;
- Dans le cas où la radiolyse de l'eau est le seul paramètre, pour de faibles énergies déposées, la quantité de H_2O_2 formée présente des valeurs similaires à celles annoncées par les rendements primaires, presque linéaires. Puis, à partir d'une énergie déposée de 200 J à 20 °C et de 150 J environ à 50 °C, on s'écarte de la linéarité et on tend vers un palier. Pour ces deux températures, les points expérimentaux peuvent être ajustés par une exponentielle décroissante, ce qui indique que la teneur en H_2O_2 suit une loi cinétique d'ordre 1 durant toute la durée des expériences.

Etant donné que la teneur en H_2O_2 et les relâchements élémentaires suivent la même évolution en fonction de l'énergie déposée (Figure V-3 et Figure V-5), on peut penser que l'évolution de la teneur en H_2O_2 est corrélée aux relâchements élémentaires en solution, via des réactions mettant en jeu ces différentes espèces. Cependant, les teneurs élémentaires en solution sont de l'ordre de 5.10^{-5} mmol au maximum (voir les relâchements en calcium sur la Figure V-3), alors que les teneurs en H_2O_2 sont de l'ordre de 4.10^{-2} mmol, soit supérieures de 3 ordres de grandeurs environ aux relâchements élémentaires ! Il n'y a donc pas de corrélation apparente entre l'écart observé entre les teneurs en H_2O_2 radiolytique et les rendements primaires d'une part, et l'évolution des relâchements élémentaires en fonction de l'énergie déposée d'autre part.

D'autres hypothèses peuvent cependant être émises de façon à expliquer l'écart entre quantité de H_2O_2 formé et rendements primaires, ainsi que l'effet de saturation observé en l'absence d'irradiation du solide :

1. La consommation de H_2O_2 ou de ses précurseurs peut provenir d'interactions avec la surface de la zirconolite. Deux types de réactions sont envisageables : des réactions redox avec les traces de titane(III) présents dans la zirconolite, et, des réactions de surface ([Tribet, 2006], [Fois, 2004] et [Munakata, 2001]).
2. Dans le cas particulier où le solide est irradié, la consommation de H_2O_2 observée, même pour de faibles énergies déposées, peut également s'expliquer par la présence d'espèces radiolytiques réductrices de courtes durées de vie à l'interface zirconolite/eau (voir dans le chapitre III, la figure 14). Dans cette géométrie, des réactions entre ces espèces, H_2O_2 et la zirconolite sont envisageables. D'ailleurs, une réaction d'oxydoréduction induisant la consommation de H_2O_2 et mettant en jeu l'électron hydraté et des oxydes de titane a déjà été observée [Gao, 2003].
3. Dans le cas où intervient uniquement la radiolyse de l'eau, la présence d'un inhibiteur pourrait limiter la formation de H_2O_2 et donc induire l'observation d'un palier [Pastina, 2001]. Cet inhibiteur pourrait être H_2 radiolytique qui s'accumule et atteint sa limite de solubilité dans l'eau du fait du circuit fermé. Il réagirait avec HO^\bullet et de ce fait, empêcherait la formation de H_2O_2 [Ekeröth, 2004]. Il est également possible que la réaction de consommation de H_2O_2 par son précurseur HO^\bullet participe à l'établissement du palier [Trupin, 2000] ;
4. Pour expliquer l'influence de la température sur la variation des quantités de H_2O_2 formées à 20 et à 50 °C, notons que H_2O_2 n'est pas stable et se dismute progressivement. Cette dismutation est accrue du fait de la température. En effet, la vitesse de dismutation de H_2O_2 augmente d'un facteur 40 si l'on passe de 30 °C à 100 °C [Roth, 1953], et la température de la solution dans le réservoir est autour de 60 ou 65 °C ;
5. Les constantes de vitesses de recombinaison des précurseurs, ou la formation de ceux-ci peuvent également être modifiées lorsque la température augmente ;

Des expériences complémentaires ont permis de tester séparément l'influence de la température et de la présence de la zirconolite sur la consommation de H_2O_2 . Des calculs ont également été réalisés concernant l'effet inhibiteur de H_2 et la consommation de H_2O_2 par

son précurseur HO^\bullet ou par l'électron hydraté (dans le cas où la radiolyse de l'eau est couplée à l'irradiation du solide). Les résultats obtenus sont présentés dans les paragraphes suivants.

2-2-b) Dismutation de H_2O_2 radiolytique

L'évolution de la quantité de H_2O_2 en fonction du temps a été quantifiée expérimentalement à 20 °C et à 65 °C, température maximale observée dans le réservoir d'eau au cours des expériences à 50 °C.

Pour cela, une solution contenant du peroxyde d'hydrogène formé sous radiolyse a été séparée en deux et placée dans deux conteneurs en téflon PFA identiques. L'un d'eux, contenant 2 mL de solution, est resté à température ambiante. L'autre conteneur, contenant 4 mL de solution, a été placé dans une étuve chauffée à 65 °C. Des prélèvements de solution ont été effectués régulièrement et ont permis de doser la concentration en H_2O_2 présente en solution à un instant t . Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure V-6.

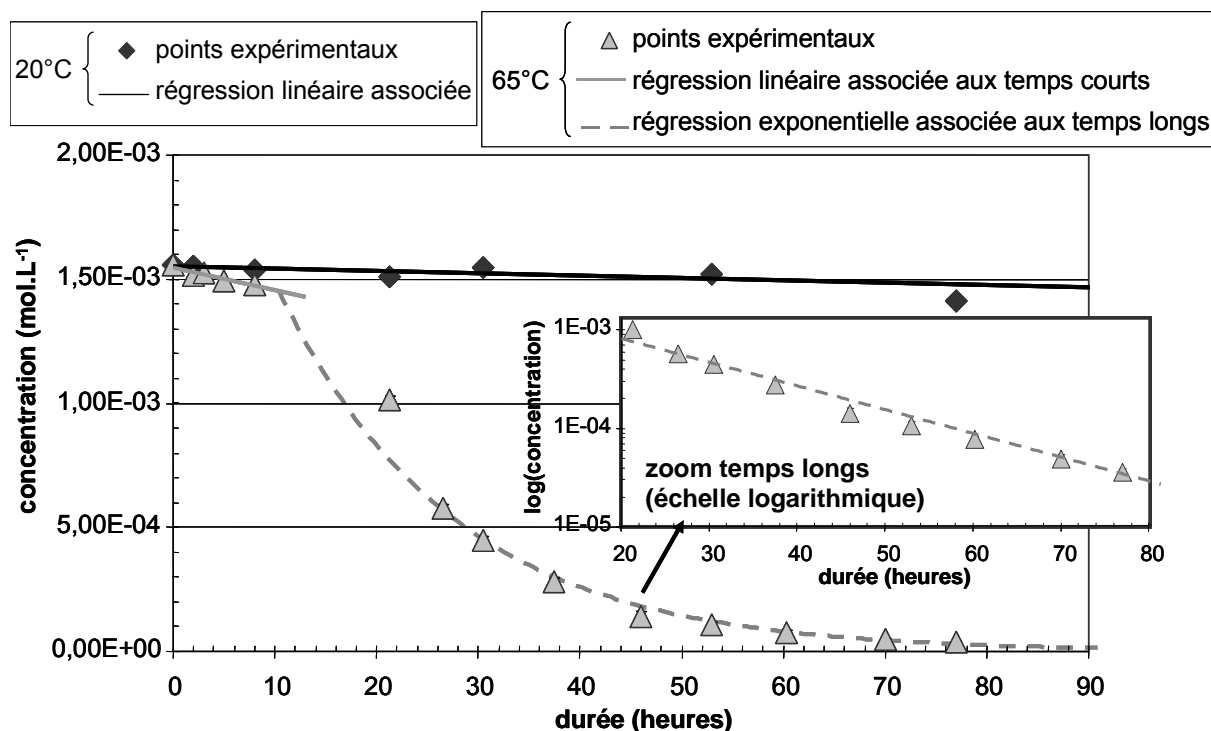


Figure V-6 : Evolution de la concentration en H_2O_2 en fonction du temps à 20 °C (losanges noirs) et à 65 °C (triangles gris). Les points expérimentaux obtenus à 20 °C ont été ajustés par régression linéaire (ligne noire). A 65 °C, les points expérimentaux ont été ajustés aux temps courts (inférieur à 12h) par régression linéaire (ligne grise) et aux temps longs par une loi exponentielle (tireté gris).

Sur cette figure, à 20 °C, sur toute la durée de l'expérience (environ 100 heures), l'évolution de la teneur en H_2O_2 suit une loi linéaire. La cinétique de dismutation de H_2O_2 est donc d'ordre zéro par rapport à H_2O_2 et la vitesse, très faible, est donnée par la pente de la régression linéaire : elle est de l'ordre de $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$. A cette température, la perte de H_2O_2 provenant de la dismutation est de 2 ordres de grandeur inférieure à la consommation de H_2O_2 observée sous radiolyse (qui est de l'ordre de quelques $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$). La

dismutation de H_2O_2 ne permet donc pas d'expliquer la consommation observée sous radiolyse.

A 65 °C, sur une durée de l'ordre de 12 heures, l'évolution de la teneur en H_2O_2 suit une loi linéaire dont la pente est 9 fois supérieure à la pente mesurée à 20 °C. Puis, pour des temps plus longs, une évolution exponentielle est observée : la dismutation de H_2O_2 à cette température suit donc une loi d'ordre zéro par rapport à H_2O_2 sur des temps courts, puis une loi d'ordre 1 sur des temps plus longs. Il semblerait que plus la température est élevée et plus la durée de l'étape d'ordre zéro est courte.

Après 12 heures d'irradiation, la perte par dismutation est estimée à $2,7 \cdot 10^{-3}$ mmol (pour 25 mL de solution) alors que la perte observée en condition radiolytique est de l'ordre de 10^{-1} mmol. A cette température non plus, le phénomène de dismutation ne suffit pas à expliquer l'obtention d'un palier en concentration sous radiolyse.

2-2-c) Influence de la zirconolite

Cette expérience consiste à suivre la décomposition d'une solution de H_2O_2 (formée sous radiolyse) à 20 °C et à 50 °C, au contact ou non de zirconolite. Le protocole expérimental suivi est décrit dans la Figure V-7. La température de l'étuve a été fixée à 50 °C car c'est la température de la solution radiolysée dans la cellule d'irradiation lors des expériences de radiolyse. Des prélèvements réguliers d'un volume de 50 μL ont été réalisés de façon à suivre l'évolution de la quantité de H_2O_2 au cours du temps.

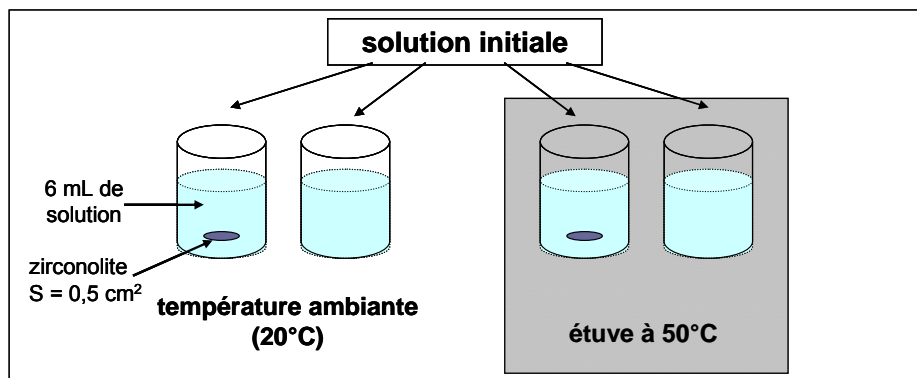


Figure V-7 : Schéma illustrant le protocole expérimental utilisé pour mesurer l'évolution de la quantité de H_2O_2 au cours du temps, à 25 °C et à 50 °C, en présence ou non de zirconolite. Le rapport S/V est égal à $0,08 \text{ cm}^{-1}$.

Les résultats de cette expérience sont présentés sur la Figure V-8, pour une durée de 100 heures.

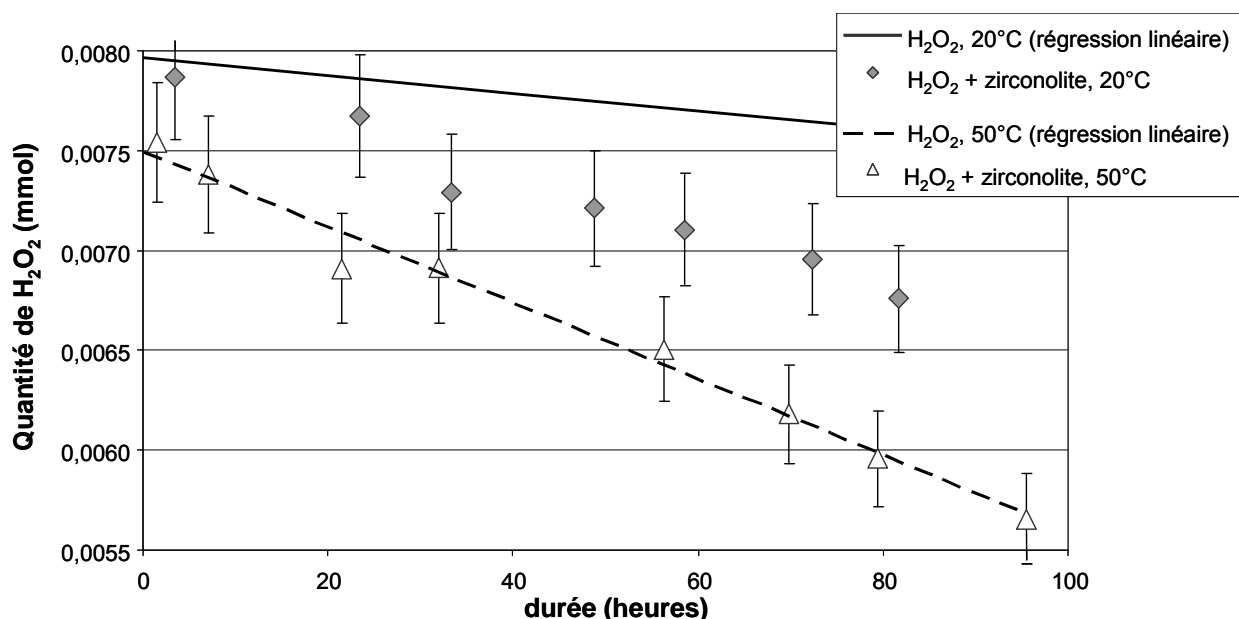


Figure V-8 : Evolution de la quantité de H_2O_2 en fonction du temps, en présence de zirconolite, à 20 °C (losanges gris) et à 50 °C (triangles blanc). Ces valeurs sont comparées à l'évolution de la quantité de H_2O_2 au cours du temps (régressions linéaires) en l'absence de zirconolite.

A 50 °C, la cinétique observée pour la décomposition de H_2O_2 est d'ordre zéro, avec une vitesse de l'ordre de $3.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$. La valeur de cette constante est intermédiaire aux valeurs des constantes déterminées précédemment à 20 et 65 °C, ce qui montre bien l'influence de la température sur la vitesse de décomposition de H_2O_2 . Cette évolution cinétique d'ordre zéro se poursuit sur plus de 100 heures à 50 °C. Comme nous le disions précédemment, il y a donc bien une influence de la température sur la durée de cette étape.

Sur la figure ci-dessus, à 50 °C, on voit que la présence de la zirconolite ne modifie pas l'évolution de la quantité de H_2O_2 au cours du temps. A 20 °C, par contre, on observe une légère diminution due à la présence de la zirconolite : après 20 heures, la perte due à la présence de zirconolite est de l'ordre de 4 % de la quantité initiale. Cette valeur ne suffit pas à expliquer la variation observée sous irradiation (qui est égale à 60 % pour une énergie déposée de 1000 J, soit 9 heures d'irradiation).

2-2-d) Influence d'un inhibiteur (H_2)

Lorsque H_2 est présent dans l'eau en grande quantité, la réaction suivante peut se produire [Ekeröth, 2004] et ainsi inhiber la formation de H_2O_2 :



La saturation de l'eau en H_2 peut effectivement être atteinte en condition radiolytique dans la géométrie ne couplant pas radiolyse et irradiation du solide. En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre III, dans cette géométrie, le circuit d'eau est fermé. De plus, H_2 est un gaz très insoluble dans l'eau. A 20 °C, sa solubilité maximale est de $1,455.10^{-5}$ moles de H_2 par mole d'eau [Handbook, 2006]. Dans 25 mL d'eau, cette solubilité correspond donc à $2,0.10^{-2}$ mmol de H_2 .

D'après les rendements radiolytiques primaires et dans nos conditions expérimentales (TEL compris entre 10 et 80 keV.μm⁻¹), H₂ et H₂O₂ se forment dans les mêmes proportions, soit 1 molec.100eV⁻¹, i.e. 10⁻⁴ mmol.J⁻¹.

D'après ces calculs, l'eau devient saturée en H₂ à partir d'une énergie déposée de 200 J. On peut supposer que la réaction (V-1) devient quantitative à partir de ce moment là. C'est d'ailleurs à partir d'une énergie déposée de cet ordre de grandeur qu'on commence expérimentalement à observer l'obtention du palier pour H₂O₂ à 20 °C.

Le même raisonnement peut être tenu pour les expériences réalisées à 50 °C. Les principales grandeurs sont présentées dans le Tableau V-2. Notons que le rendement primaire de H₂ est sensiblement le même à 20 et à 50 °C.

		à 20 °C	à 50 °C
solubilité de H₂	en mol par mol d'eau	1,455.10 ⁻⁵	1,31.10 ⁻⁵
	en mmol pour V _{eau} =25mL	2,0.10 ⁻²	1,8.10 ⁻²
rendement radiolytique de H₂	en molec/100eV	≈ 1,00	≈ 1,00
	en mmol.J ⁻¹	1.10 ⁻⁴	1.10 ⁻⁴
E_{déposée} nécessaire pour saturer l'eau en H₂ (J)		200	180

Tableau V-2 : Données concernant la solubilité de H₂ et son rendement radiolytique primaire à 20 et 50 °C. Evaluation de l'énergie déposée nécessaire pour saturer l'eau en H₂.

D'après les résultats présentés dans le tableau ci-dessus, il apparaît que plus la température augmente, plus l'énergie déposée nécessaire pour saturer l'eau en H₂ et observer l'effet inhibiteur est faible. Cette constatation est cohérente avec les résultats expérimentaux de la Figure V-5.

Quelle que soit la température étudiée dans cette géométrie, cette hypothèse de l'action inhibitrice de H₂ est donc consistante avec les résultats expérimentaux obtenus.

2-2-e) Modèle cinétique de l'évolution de H₂O₂

Nous avons essayé de retrouver par le calcul les allures des courbes donnant l'évolution de la quantité de H₂O₂ formé en fonction de l'énergie déposée dans les diverses géométries étudiées. Pour cela, nous avons considéré un système simplifié prenant en compte les principales réactions élémentaires de formation et de consommation des différentes espèces radicalaires et moléculaires pouvant intervenir. Ces réactions sont présentées dans le Tableau V-3. Nous avons réalisé deux modèles, selon qu'il y ait ou pas irradiation du solide, de façon à retrouver respectivement une évolution cinétique de la quantité de H₂O₂ formée d'ordre zéro ou d'ordre un.

n° de la réaction	réactions	constantes cinétiques	énergie d'activation (kJ.mol ⁻¹)	valeur (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	
				à 20 °C	à 50 °C
0	H ₂ O* → H· + HO·	k ₀			
1	2 HO· → H ₂ O ₂	k ₁	8	5,5.10 ⁹	7,5.10 ⁹
2	HO· + H ₂ → H· + H ₂ O	k ₂	19	4.10 ⁷	8,2.10 ⁷
3	2 H· → H ₂	k ₃		5.10 ⁹	
4	HO· + H ₂ O ₂ → HO ₂ · + H ₂ O	k ₄	14	2,7.10 ⁷	4,6.10 ⁷
5	H ₂ O ₂ + e ⁻ _{aq} → HO· + HO·	k ₅	15	9,5.10 ⁹	1,7.10 ¹⁰
6	H ₂ O → e ⁻ _{aq} + H ₂ O ⁺	k ₆			

Tableau V-3 : Processus élémentaires intervenant lors de la radiolyse de l'eau et considérés dans le cadre des modèles cinétiques envisagés. Les valeurs de l'énergie d'activation ainsi que des constantes cinétiques correspondantes, à température ambiante et à 50 °C, sont également annoncées ([Trupin, 2000], [Buxton, 1988]).

2-2-e-i) Cas où l'irradiation du solide est couplée à la radiolyse de l'eau

Comme nous l'avons dit précédemment, dans cette géométrie, des réactions de consommation de H₂O₂ faisant intervenir l'électron hydraté sont envisageables car l'électron hydraté est formé dès l'interface zirconolite/eau. Expérimentalement, cette réaction fait intervenir des oxydes de titane(IV) [Gao, 2003]. Pour simplifier le système, pour cette réaction, nous avons considéré la réaction 5 présentée dans le Tableau V-3. D'autre part, la réaction d'inhibition de HO· par H₂ ne doit pas être quantitative dans ces conditions expérimentales car l'irradiation se déroule en milieu ouvert. Enfin, la réaction 4 ne sera également pas prise en compte car la valeur de sa constante cinétique est inférieure de 2 ordres de grandeur à celle de la réaction 5. Ainsi, les autres réactions prises en compte dans ce calcul sont les numéros 0, 1, 3 et 6.

L'évolution des espèces à courte durée de vie s'écrit selon les équations (V-2), et (V-3). L'évolution de H₂O₂ s'écrit selon l'équation (V-4).

$$\frac{d[HO\cdot]}{dt} = k'_0 - k_1[HO\cdot]^2 \text{ avec } k'_0 = k_0 \cdot [H_2O] \quad (V-2)$$

$$\frac{d[e^-_{aq}]}{dt} = k'_6 - k_5[H_2O_2] \cdot [e^-_{aq}] \text{ avec } k'_6 = k_6 \cdot [H_2O] \quad (V-3)$$

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_1[HO\cdot]^2 - k_5[H_2O_2] \cdot [e^-_{aq}] \quad (V-4)$$

En appliquant l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) aux espèces de courte durée de vie (HO· et e⁻_{aq}), les équations (V-2) et (V-3) se simplifient de la façon suivante :

$$\frac{d[HO\cdot]}{dt} = 0 \Rightarrow k'_0 = k_1[HO\cdot]^2 = cte$$

$$\frac{d[e_{aq}^-]}{dt} = 0 \Rightarrow k_6' = k_5[H_2O_2].[e_{aq}^-] = cte'$$

Ainsi, l'équation (V-4) peut s'écrire de la manière suivante :

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_0' - k_6' = cte''$$

$$\Leftrightarrow d[H_2O_2] = cte'' \times dt$$

$$\Leftrightarrow [H_2O_2] = cte'' \times \Delta t \text{ après intégration}$$

La résolution du système d'équation indique que l'évolution de H_2O_2 est donc bien linéaire en fonction de la durée de l'irradiation. Ceci est cohérent avec ce qui est observé expérimentalement pour une épaisseur donnée de zirconolite traversée par le faisceau de particules (voir les droites en pointillés sur la Figure V-5). En effet, pour une épaisseur donnée, l'énergie déposée est uniquement fonction de la durée d'irradiation (voir le chapitre III).

2-2-e-ii) Cas où intervient uniquement la radiolyse de l'eau

Dans cette géométrie, il ne se forme pas de radicaux à l'interface zirconolite/eau. La réaction de consommation de H_2O_2 mettant en jeu l'électron aqueux et TiO_2 ne peut donc pas se produire. Les réactions présentées dans le Tableau V-3 et faisant intervenir l'électron aqueux ne seront pas prises en compte.

Si toutes les autres réactions sont prises en compte, nous pouvons écrire les équations suivantes :

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_1[HO\cdot]^2 - k_4[HO\cdot][H_2O_2] \quad (V-5)$$

$$\frac{d[HO\cdot]}{dt} = k_0' - k_1[HO\cdot]^2 - k_2[HO\cdot][H_2] - k_4[HO\cdot][H_2O_2] \quad (V-6)$$

En appliquant l'AEQS au radical $HO\cdot$, on peut écrire :

$$k_0' - k_1[HO\cdot]^2 - k_2[HO\cdot][H_2] - k_4[HO\cdot][H_2O_2] = 0 \quad (V-7)$$

D'autre part, l'équation (V-5) peut également s'écrire de la façon suivante :

$$k_1[HO\cdot]^2 = \frac{d[H_2O_2]}{dt} + k_4[HO\cdot][H_2O_2] \quad (V-8)$$

En utilisant dans l'équation (V-7) l'expression du terme $k_1[HO\cdot]^2$ obtenue dans l'équation (V-8), on obtient :

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} + 2k_4[HO\cdot][H_2O_2] = k_0' - k_2[HO\cdot][H_2] \quad (V-9)$$

Si on considère que les teneurs en $HO\cdot$ et H_2 sont constantes, exprimer l'évolution de $[H_2O_2]$ en fonction du temps revient alors à résoudre l'équation différentielle (V-9) du premier ordre avec second membre. Expérimentalement, on a vu qu'on peut considérer $[H_2]$ constant si on se place après une énergie déposée de 200 J environ (voir le paragraphe précédent).

La solution de l'équation différentielle (V-9) est donnée par la loi exponentielle décroissante de l'équation (V-10) pour laquelle C est une constante. La forme de cette équation est identique à celle qui a été utilisée pour ajuster les points expérimentaux.

$$[H_2O_2] = C \cdot \exp(-2.k_4.[HO\cdot].\Delta t) + \frac{k_0' - k_2[HO\cdot][H_2]}{2.k_4.[HO\cdot]} \quad (V-10)$$

2-2-e-iii) Bilan de la modélisation de la radiolyse de l'eau

Dans chaque cas de figure, la modélisation de la radiolyse de l'eau permet de retrouver les lois cinétiques observées expérimentalement (voir la Figure V-5), à savoir une loi cinétique d'ordre zéro et une loi d'ordre un respectivement lorsqu'il y a irradiation du solide ou bien lorsqu'il y a uniquement radiolyse de l'eau.

2-2-f) Bilan

Nous avons vu précédemment que ni la dismutation naturelle de H_2O_2 , ni l'influence du solide zirconolite sur cette molécule ne suffisaient à expliquer l'allure des courbes obtenues sous radiolyse. L'écart entre les courbes expérimentales et les rendements radiolytiques primaires s'explique donc par des réactions mettant en jeu des espèces radiolytiques telles que H_2 , $HO\cdot$ (précurseur de H_2O_2) et l'électron aqueux.

Lorsqu'il n'y a pas irradiation du solide, l'évolution de la teneur en H_2O_2 suit une loi cinétique d'ordre un. Cette loi a pu être retrouvée par un modèle cinétique mettant en jeu les réactions de base intervenant lors de la radiolyse de l'eau. D'une part, H_2O_2 peut être consommé par $HO\cdot$. D'autre part, l'écart entre le rendement radiolytique primaire et les valeurs expérimentales devient notable dès lors que H_2 arrive à saturation dans l'eau : à partir de ce moment-là, H_2 va consommer $HO\cdot$ et inhiber la formation de H_2O_2 . Par conséquent, ces deux réactions mettant en jeu $HO\cdot$ et H_2 vont limiter la production de H_2O_2 .

Les réactions pouvant expliquer la consommation apparente de H_2O_2 (ou de ses précurseurs) ne sont pas les mêmes lorsqu'il y a irradiation du solide. En effet, l'écart entre teneurs expérimentales et rendement primaire de H_2O_2 étant notable et constant sur toute la durée des expériences, on peut penser à des réactions mettant en jeu des espèces radiolytiques et les éléments de la surface de la zirconolite, telle que la réaction entre des oxydes de titane et l'électron aqueux. Le modèle cinétique mis en place permet de retrouver une loi cinétique d'ordre zéro et donc, vient approuver cette hypothèse.

2-3 Bilan sur l'évolution des teneurs en solution

Nous avons vu que les évolutions des relâchements élémentaires et de la formation de H_2O_2 présentent la même allure en fonction de l'énergie déposée. Les **teneurs en H_2O_2** sont cependant supérieures de 3 ordres de grandeurs aux **teneurs élémentaires relâchées**, ce qui permet de supposer que **les évolutions de ces espèces ne sont pas corrélées**.

Au niveau des relâchements élémentaires, leur évolution en fonction de l'énergie déposée est dans un premier temps cinétiquement contrôlée. Lorsqu'il y a uniquement radiolyse de l'eau, l'étape cinétique est suivie d'une étape thermodynamiquement contrôlée. On a alors obtention d'un palier dans les relâchements en Ti, Zr et Nd, lorsque les concentrations en Ti et Zr atteignent la limite de solubilité de leurs hydroxydes. Les concentrations en Nd ne sont cependant pas contrôlées par la solubilité de ses hydroxydes. Lorsqu'il y a irradiation du solide, ce régime thermodynamique n'est jamais observé ; des expériences à des énergies déposées plus importantes seraient nécessaires pour pouvoir éventuellement observer, dans cette géométrie, un régime thermodynamiquement contrôlé.

Lors de l'étape cinétique, si nous comparons les vitesses de relâchements observées dans nos conditions expérimentales aux données de la littérature obtenues hors radiolyse à 100 °C [Fillet, 2004], on se rend compte que, **sur la base des relâchements en néodyme, la vitesse initiale de dissolution en condition radiolytique est supérieure de 5 ordres de grandeurs à la vitesse mesurées hors radiolyse**. Par contre, **cette étape cinétique est plus courte sous radiolyse**.

Lors des expériences réalisées à 50 °C, on observe une sursaturation en titane. La diminution des concentrations alors mesurées pour cet élément peut s'expliquer de deux façons : soit la sursaturation en titane entraîne la précipitation de colloïdes, soit la structure de la phase altérée à la surface de la zirconolite évolue, ce qui induit une modification de sa solubilité.

En ce qui concerne **l'évolution de la quantité de H_2O_2 radiolytique** en fonction de l'énergie déposée, l'allure des courbes obtenues ainsi que les mécanismes mis en jeu dépendent des conditions expérimentales :

- Lorsqu'il n'y a pas irradiation du solide, la radiolyse de l'eau a lieu en milieu fermé, ce qui entraîne une saturation de la teneur en H_2 radiolytique dans l'eau à partir d'une certaine durée. Cette molécule a alors un effet inhibiteur sur la formation de H_2O_2 . D'autre part, H_2O_2 va également être consommé par HO^\cdot . Finalement, l'action conjointe de ces deux réactions conduit expérimentalement à l'observation d'un palier ;
- Lorsqu'il y a irradiation du solide, les radicaux réducteurs produits à l'interface zirconolite/eau (électron aqueux) peuvent entraîner la consommation d'une partie du H_2O_2 formé via des réactions d'oxydoréduction mettant également en jeu des atomes de la surface de la zirconolite tels que le titane.

3 Mécanismes de dissolution et rapports de congruence

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser aux rapports de congruence des différents éléments relâchés de la zirconolite. Pour ce faire, les teneurs élémentaires seront exprimées en pertes de masse normalisées (PMN). Nous allons ensuite déterminer les mécanismes de dissolution observés en condition radiolytique en exploitant simultanément les données des analyses en solution mesurées avant et après ultrafiltration, ainsi que les résultats des analyses du solide. Les principes physiques des diverses analyses du solide sont présentés dans l'annexe B.

La Figure V-9 permet de comparer les teneurs dans les fractions filtrées et ultrafiltrées de la solution irradiée, à 20 et 50 °C, et avec irradiation du solide. Les teneurs en aluminium après ultrafiltration ne sont pas représentées du fait de la pollution induite par l'alumine constituant l'ultrafiltre. Les données représentées sur cette figure vont servir de base aux discussions qui vont suivre concernant les rapports de congruence et les mécanismes de l'altération.

3-1 Rapports de congruence

Sur les graphes a, b et c de la Figure V-9, nous observons que :

- Les valeurs des pertes de masse normalisées (PMN) pour un élément donné sont les mêmes quelles que soient les conditions expérimentales (température, irradiation du solide) ;
- Les valeurs des PMN pour le calcium et l'aluminium sont du même ordre de grandeur et sont de l'ordre de 5.10^{-2} à $5.10^{-1} \text{ g.m}^{-2}$. Elles sont cependant très dispersées du fait de la pollution extérieure dont nous avons parlé en tout début de ce chapitre. Cette dispersion est notamment visible sur le graphe a. de la Figure V-9 ;
- Pour le titane, le zirconium et le néodyme, les valeurs des PMN sont situées dans la même gamme, avec des variations ne dépassant pas un ordre de grandeur entre les relâchements les plus faibles (zirconium) et les relâchements les plus élevés (néodyme et titane). Les PMN sont situés autour de 10^{-3} à $5.10^{-3} \text{ g.m}^{-2}$ pour les expériences réalisées sans irradiation du solide (graphes a et b), et autour de 10^{-4} et 10^{-3} g.m^{-2} lorsqu'il y a irradiation du solide (graphe c). Seul le zirconium, pour la plupart des expériences réalisées à 50 °C (graphe b), présente des résultats très dispersés.
- Les valeurs des PMN pour le titane, le zirconium et le néodyme sont inférieures de 1 à 3 ordres de grandeurs (en moyenne) à celles du calcium et de l'aluminium.

Ces diverses observations indiquent que la dissolution de la zirconolite en condition radiolytique n'est globalement pas congruente, quelles que soient les conditions expérimentales. Un rapport molaire compris entre 10 et 1000 est observé entre les relâchements en Ca et Al d'une part, et les relâchements en Ti, Nd et Zr d'autre part.

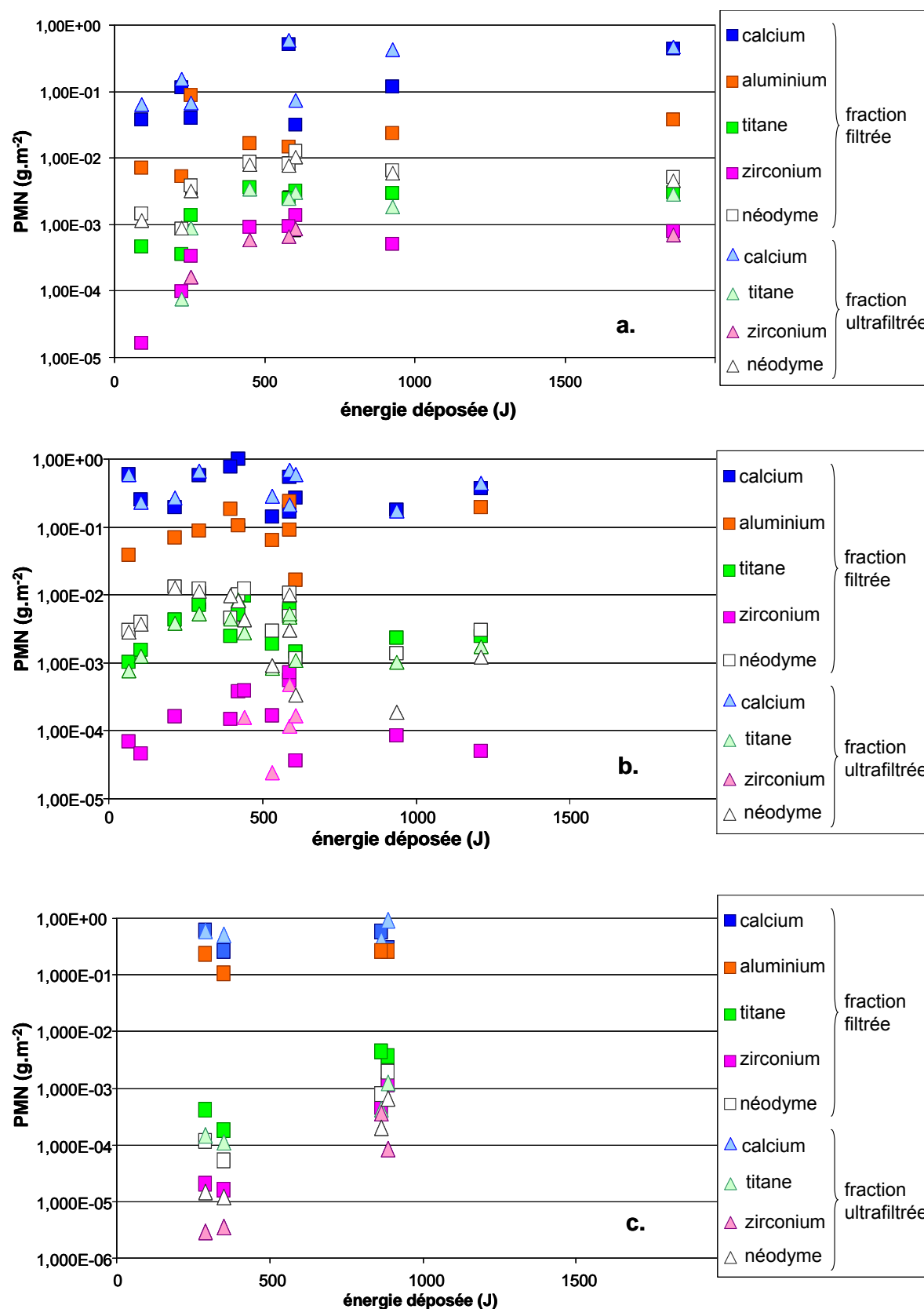


Figure V-9 : Concentrations dans les solutions irradiées filtrées (carrés) et ultrafiltrées (triangles), en termes de perte de masse normalisée (PMN), en fonction de l'énergie déposée. Les graphes a et b représentent les résultats obtenus à 20 et 50 °C lorsqu'il n'y a pas irradiation du solide. Le graphe c représente les résultats obtenus en couplant radiolyse de l'eau et irradiation du solide.

Enfin, dans le paragraphe 2-1, nous avons vu que le néodyme suit la même évolution que le titane et le zirconium (contrôles cinétique puis thermodynamique dans certains cas) alors que sa concentration n'est pas contrôlée par sa solubilité. Les données représentées sur la Figure V-9 indiquent que le rapport molaire mesuré entre les relâchements en néodyme et en titane est de un. Les relâchements en néodyme sont donc en réalité contrôlés par la solubilité des hydroxydes de titane.

3-2 Mécanismes de dissolution

D'après la Figure V-9, la différence entre les teneurs avant et après ultrafiltration ne sont pas les mêmes selon qu'il y ait ou pas irradiation du solide couplée à la radiolyse de l'eau. Nous allons donc traiter séparément ces deux cas.

3-2-a) Pas d'irradiation du solide

Les résultats des analyses en solution sont présentés sur les graphes a et b de la Figure V-9. Les résultats des analyses topographiques de la surface de zirconolites altérées, obtenus par microscopie électronique à balayage en mode environnemental (ESEM) et par microscopie à force atomique (AFM), sont présentés dans les Figure V-10 et Figure V-11 respectivement.

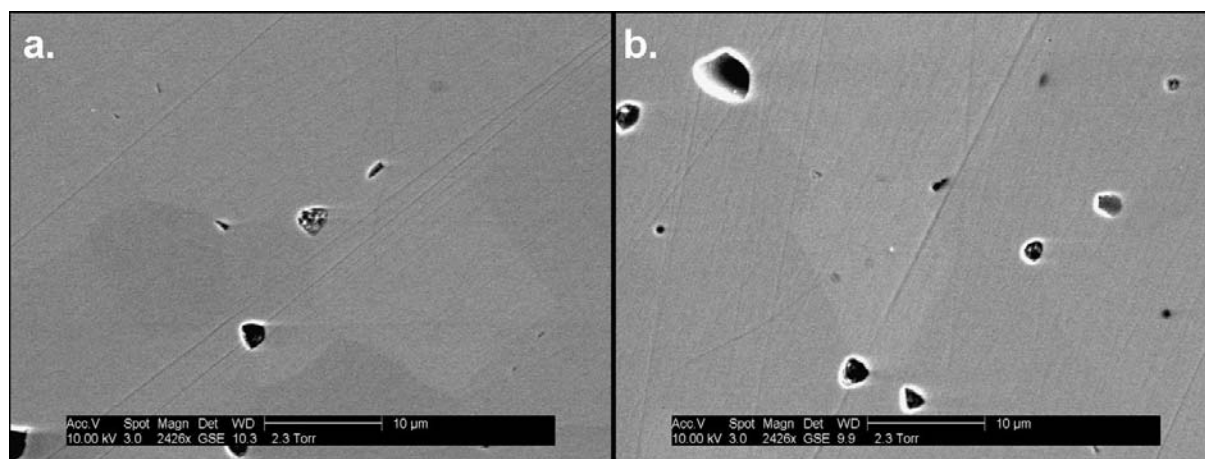


Figure V-10 : Images ESEM obtenues sur une cible vierge (figure a) et sur une cible irradiée (figures b) pendant 6 heures ($E_{\text{déposée}} = (608 \pm 43) \text{ J}$) à 50 °C. Ces figures ont été obtenues par détection des électrons secondaires (mode GSE), avec un grossissement de 2426.

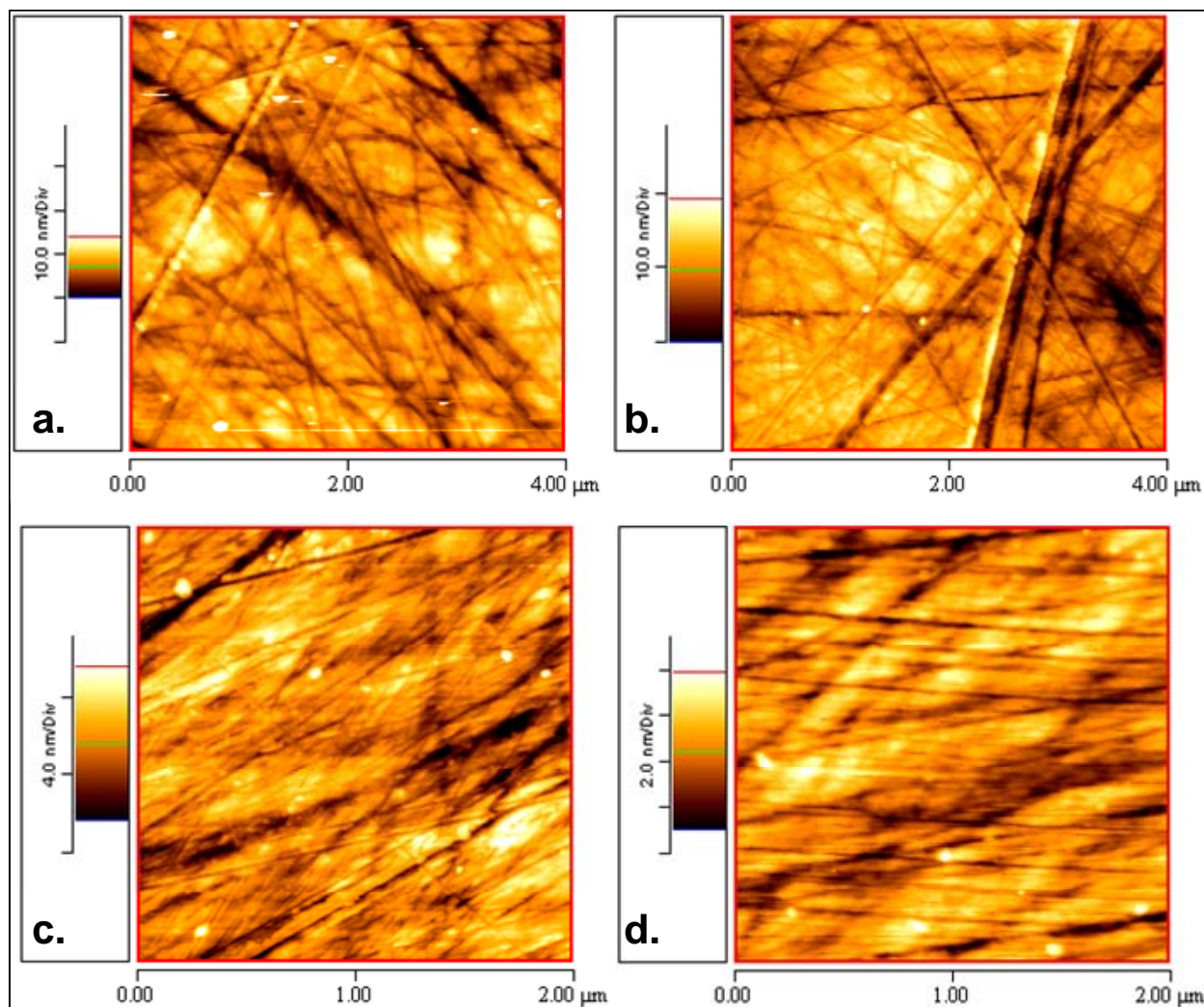


Figure V-11 : Images en AFM de la surface d'une zirconolite ayant subi une lixiviation sous radiolyse pendant 12 heures, à 50 °C (image b) et à 20 °C (image d). Les images a et c sont les surfaces vierges correspondant respectivement à b et d. Les images a et b ont été réalisées en mode contact tandis que les images c et d ont été réalisées en mode non contact.

D'après les analyses en solution, pour chaque élément constitutif de la zirconolite, on constate que, quelle que soit la température, il n'y a pas de différences entre les teneurs mesurées avant et après ultrafiltration : aucune fraction colloïdale n'est donc observée en solution dans ces conditions expérimentales. Les résultats des analyses topographiques de la surface altérée corroborent les résultats observés en solution : aucune phase précipitée n'est observable sur le solide.

En ce qui concerne les expériences réalisées à 50 °C, l'absence de colloïdes permet donc d'invalider l'hypothèse selon laquelle la sursaturation en titane induirait la formation de colloïdes (voir paragraphe 2-1-b-ii) et Figure V-3 b). Cette « sursaturation » est donc due à une évolution de la structure de la couche d'altération induisant des modifications de la valeur de la solubilité de l'hydroxyde de titane. Cette phase altérée n'a cependant pas pu être observée lors des diverses analyses du solide.

3-2-b) Irradiation du solide

Les résultats des analyses en solution sont présentés dans le graphe c de la Figure V-9, et les résultats des analyses ESEM et AFM de la surface du solide sont présentées dans les Figure V-12 et Figure V-13 respectivement.

En ce qui concerne les analyses en solution, pour le titane, le zirconium et le néodyme, les points correspondant aux teneurs après ultrafiltration sont systématiquement situés en dessous des points correspondant aux teneurs avant ultrafiltration : pour ces expériences, il y a donc présence d'une fraction colloïdale, quelle que soit l'énergie déposée [Tribet, 2007]. Les analyses topographiques ESEM et AFM confirment donc la présence de ces colloïdes sur le solide.

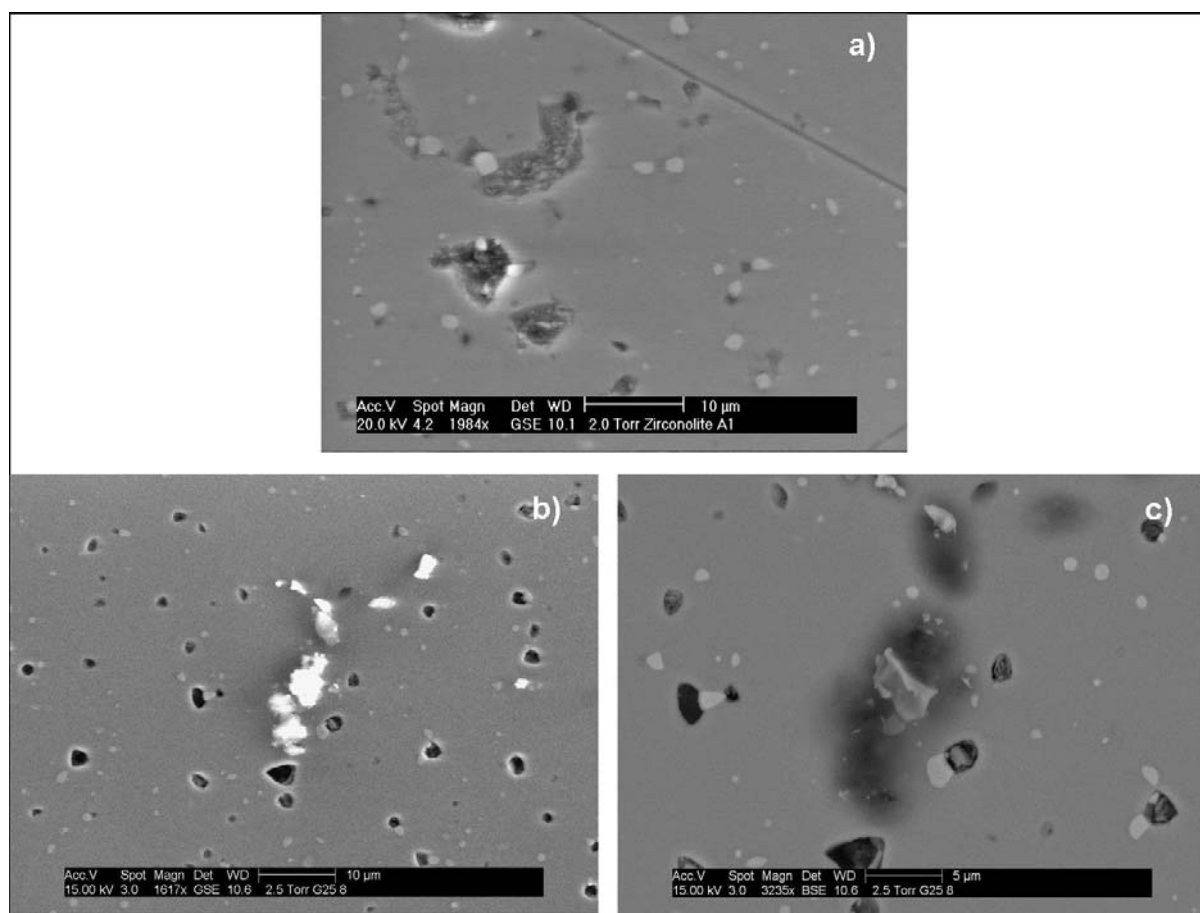


Figure V-12 : Images ESEM obtenues sur une cible vierge (figure a) et sur une cible irradiée (figures b et c). Les figures a et b ont été obtenus par détection des électrons secondaires (mode GSE) et l'image c a été obtenue par détection des électrons rétrodiffusés (mode BSE).

Les analyses ESEM montrent qu'après irradiation, par endroits sur la surface de l'échantillon, on retrouve des dépôts blancs d'aspect granuleux, d'une taille de l'ordre du micron (image b). L'image obtenue avec les électrons rétrodiffusés (image c) indique que les éléments constituant ces dépôts sont plus lourds que la matrice (car plus sombres). L'observation de ces dépôts est consistante avec les analyses de la solution qui ont indiqué la formation de colloïdes à base de titane, zirconium et néodyme, de taille supérieure à 0,025 μm (taille des pores de l'ultrafiltre).

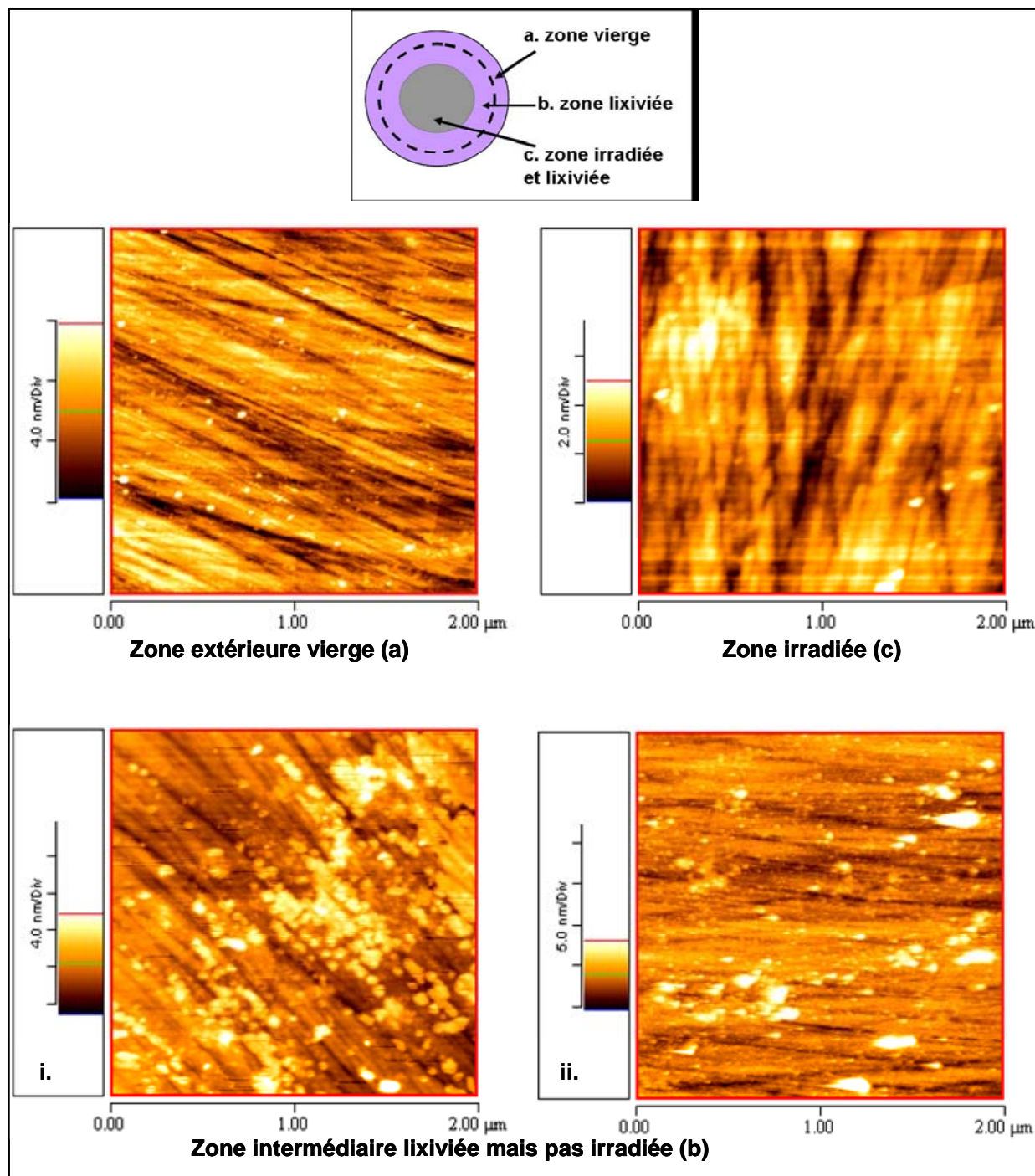


Figure V-13 : Images en AFM de la surface d'une zirconolite ayant subi une lixiviation sous radiolyse couplée à l'irradiation du solide ($E_{\text{déposée}} = (864 \pm 100) \text{ J}$). Ces images ont été réalisées en mode non contact. En a, la zone insérée dans les joints, donc vierge ; en b (i et ii), la zone lixiviée mais pas irradiée et en c, la zone lixiviée et irradiée.

Les analyses AFM indiquent que ces précipités sont plus petits que ce qui a été mesuré par analyse ESEM. Les dépôts vus en ESEM, présents uniquement par endroit, sont sans doute des amas de colloïdes. Ils se déposent uniquement sur la surface de la zirconolite en contact avec la solution lixiviée, mais pas directement irradiée (voir la Figure V-13).

On peut supposer que :

- soit ces colloïdes se forment uniquement sur cette partie lixiviée non irradiée ;

- soit ils se forment sur toute la surface lixiviée mais le flux de particules alphas les empêche de se déposer sur la partie irradiée de la surface.

Cependant, la présence de cette phase colloïdale ne peut pas être expliquée par la seule considération des limites de solubilité des hydroxydes des différents éléments. En effet, la Figure V-3 c indique que les concentrations en Ti et Zr commencent à atteindre les valeurs des limites de solubilité à partir d'une énergie déposée de 900 J, alors que des colloïdes sont observés dès les faibles énergies déposées.

Plusieurs hypothèses peuvent être émises pour expliquer la présence de cette fraction colloïdale :

- Les limites de solubilité des hydroxydes de zirconium et de titane ne s'appliquent pas dans ces conditions expérimentales. Les équilibres chimiques à l'interface zirconolite/eau peuvent se trouver modifiés du fait de l'irradiation de la zirconolite qui entraîne des ionisations importantes dans le solide vers l'interface ;
- Lors de la traversée de la zirconolite par le faisceau de particules, il peut y avoir des chocs balistiques avec les noyaux des atomes de la cible : il y a alors abrasion de la surface de la zirconolite par pulvérisation, du côté opposé à l'entrée du faisceau, c'est-à-dire, du côté où se trouve l'eau. Cette abrasion peut entraîner le passage en solution d'agréats insolubles ;
- Dans cette géométrie, il n'y a pas de circulation forcée de l'eau. L'homogénéisation de la solution s'opère donc principalement par diffusion moléculaire. D'après le coefficient de diffusion des éléments relâchés dans l'eau, D , qui est de l'ordre de $10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, et la formule donnant le libre parcours moyen (équation V-2), la solution s'homogénéiserait sur une distance de 1 cm en 24 heures. Nous avons cependant vu que la fraction colloïdale est observable dès les faibles énergies déposées, qui correspondent à des durées d'irradiation de 2 heures environ. Sur ce laps de temps, la solution contenue dans la cellule d'irradiation n'a donc pas le temps de s'homogénéiser par diffusion. De ce fait, la solution peut être localement inhomogène et donc saturée par endroit.

$$distance = \sqrt{D \times temps} \quad (V-11)$$

Une expérience complémentaire permettant de tester la dernière hypothèse a été réalisée. Deux irradiations ont été effectuées dans les mêmes conditions (cibles de même épaisseur, même durée d'irradiation) mais avec et sans circulation (appelés par la suite modes statique ou dynamique). La circulation installée était assurée par une pompe péristaltique. Elle permet ainsi une homogénéisation de la solution lixiviée. Le volume de solution était de 40 mL, soit quatre fois plus que dans les conditions habituelles. Le Tableau V-4 présente les résultats obtenus concernant les relâchements élémentaires avant et après ultrafiltration, en mode statique et en mode dynamique.

	mode statique (mol.L ⁻¹)			mode dynamique (mol.L ⁻¹)		
	Ti	Zr	Nd	Ti	Zr	Nd
teneur fraction filtrée	2,8.10 ⁻⁸	1,7.10 ⁻⁹	5,6.10 ⁻¹⁰	1,2.10 ⁻⁸	2,1.10 ⁻⁹	3,7.10 ⁻¹⁰
teneur fraction ultrafiltrée	3.10 ⁻⁹	1,3.10 ⁻⁹	1,5.10 ⁻¹⁰	—	1,2.10 ⁻⁹	2,7.10 ⁻¹⁰
participation à la fraction colloïdale	2,5.10 ⁻⁸	4.10 ⁻¹⁰	4,1.10 ⁻¹⁰	1,2.10 ⁻⁸	9.10 ⁻¹⁰	1,0.10 ⁻¹⁰

Tableau V-4 : Teneurs élémentaires dans les fractions filtrées et ultrafiltrées pour les irradiations en mode statique ou dynamique. Ces irradiations correspondent à une dose de 1,02.10¹⁶ at.cm⁻², à une énergie déposée de (866 ± 100) J et à une durée d'irradiation de 4 heures.

Les résultats exposés dans le tableau ci-dessus indiquent la présence d'une fraction colloïdale dans les deux modes d'irradiation. De ce fait, la présence de colloïdes ne provient donc pas d'une inhomogénéité de la solution.

Les deux premières hypothèses émises, concernant l'influence de l'irradiation du solide, vont être abordées dans la partie suivante.

3-3 Bilan

Nous avons mis en évidence l'incongruence de la dissolution de la zirconolite avec des relâchements en aluminium et calcium supérieurs de 1 à 3 ordres de grandeurs aux relâchements en titane, zirconium et néodyme. Ces résultats corroborent les études réalisées dans l'eau pure [Leturcq, 2005] et décrites dans la première partie du chapitre IV.

Lorsqu'il y a uniquement radiolyse de l'eau, nous avons vu que les concentrations de titane, zirconium et néodyme sont contrôlées par la solubilité des hydroxydes de titane et de zirconium. A 50 °C, une période nécessaire à l'organisation de la phase altérée de la zirconolite a été mise en évidence par la diminution observée dans les relâchements en titane, provenant d'une modification de la solubilité de l'hydroxyde au cours de cette étape (voir graphe b. de la Figure V-3). Cependant, aucune analyse du solide n'a pu mettre en évidence cette phase altérée.

Lorsque la radiolyse de l'eau est couplée à l'irradiation du solide, une phase colloïdale a été observée sur le solide et dans la solution. Ces colloïdes sont uniquement présents sur le solide au niveau de la partie lixiviée mais pas irradiée. La présence de cette phase provient soit de l'éjection d'agrégats insolubles lors de la traversée de la cible par le faisceau, soit d'une modification des équilibres chimiques induite par les ionisations se produisant dans le solide, lors de son irradiation. La première partie du paragraphe suivant, concernant l'influence de l'irradiation du solide, va permettre de tester ces hypothèses.

4 Influence de l'endommagement du solide

Nous allons nous intéresser aux effets de l'endommagement du solide sur la lixiviation de la zirconolite en condition radiolytique. Cet endommagement a été généré de deux façons.

Premièrement, il intervient lors des expériences couplant radiolyse de l'eau et irradiation du solide. Dans ce cas là, d'une part, les ionisations dues au faisceau sont importantes au voisinage de la surface de la zirconolite et d'autre part, des chocs balistiques induits par l'irradiation alpha peuvent entraîner le passage en solution d'agrégats insolubles. L'importance de ces paramètres a été étudiée dans une première partie.

Deuxièmement, nous nous sommes également intéressés à l'influence de l'endommagement de l'extrême surface de la zirconolite sur son altération en condition radiolytique. Pour cela, des zirconolites ont été amorphisées par bombardement d'ions lourds (voir chapitre III), puis lixiviées en condition radiolytique. Les résultats obtenus sont présentés dans une seconde partie.

4-1 Irradiation du solide

4-1-a) Impact des ionisations dans le solide

Une simulation effectuée à l'aide du logiciel SRIM, présentée sur la Figure V-14, a permis d'évaluer l'importance des ionisations dans le solide lors de son irradiation par les particules alpha.

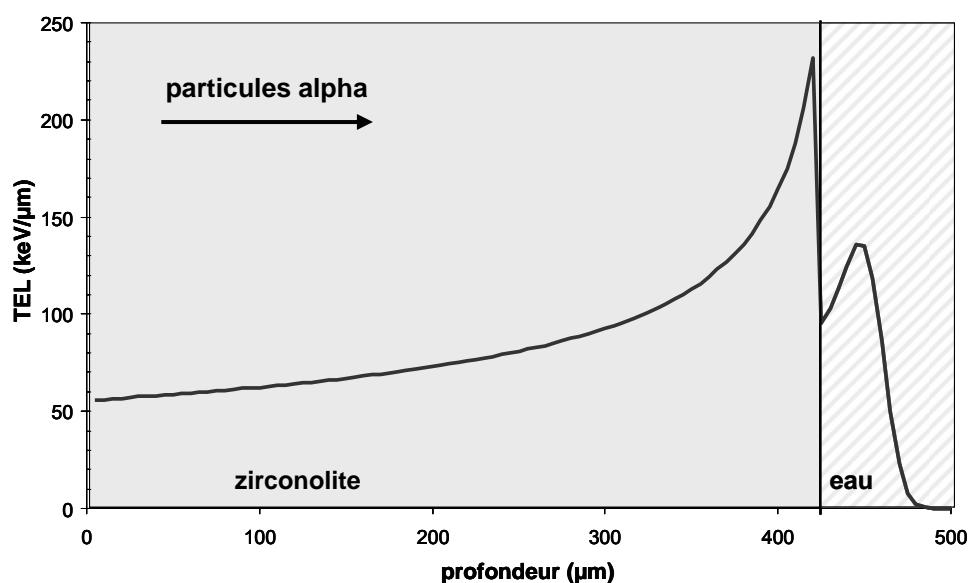


Figure V-14 : Profil d'évolution du TEL dans le solide zirconolite et dans l'eau. Cette simulation a été obtenue à l'aide du logiciel SRIM [Ziegler, 1985], pour une zirconolite de 420 μm d'épaisseur et des particules alphas de 41,8 MeV.

D'après les résultats présentés dans la figure ci-dessus, on constate que sur une épaisseur de zirconolite de 20 μm (en sortie de zirconolite), le TEL augmente brusquement et devient supérieur à 150 $\text{keV}\cdot\mu\text{m}^{-1}$, qui est la valeur maximale du TEL observé dans l'eau dans ces conditions expérimentales. C'est donc sur cette épaisseur de 20 μm que les ionisations dans le solide ont été les plus importantes.

De plus, à l'œil nu, on peut voir une modification de la couleur de la zirconolite qui devient grise lorsqu'elle a été irradiée, alors que le solide vierge est violet, cette couleur violette étant due à la fluorescence du néodyme.

Diverses analyses du solide ont été réalisées de façon à évaluer l'impact de ces phénomènes d'ionisation sur la zirconolite. Les résultats des analyses de diffraction des rayons X, de Raman et de résonance paramagnétique électronique sont présentés dans les paragraphes qui suivent.

4-1-a-i) Diffraction des rayons X

Cette technique d'analyse permet de sonder une profondeur comprise entre 1 à 20 μm , selon l'angle d'incidence (de 5 à 60 °). Cette épaisseur correspond à l'épaisseur de zirconolite irradiée pour laquelle les ionisations sont importantes.

La Figure V-15 présente les spectres de diffraction des rayons X obtenus sur une cible vierge et sur une cible irradiée avec une énergie déposée de $377 \pm 37 \text{ J}$ (spectres noir et gris respectivement). Ces spectres expérimentaux sont comparés au spectre théorique de la zirconolite obtenu avec le logiciel Powder Cell [Powder Cell].

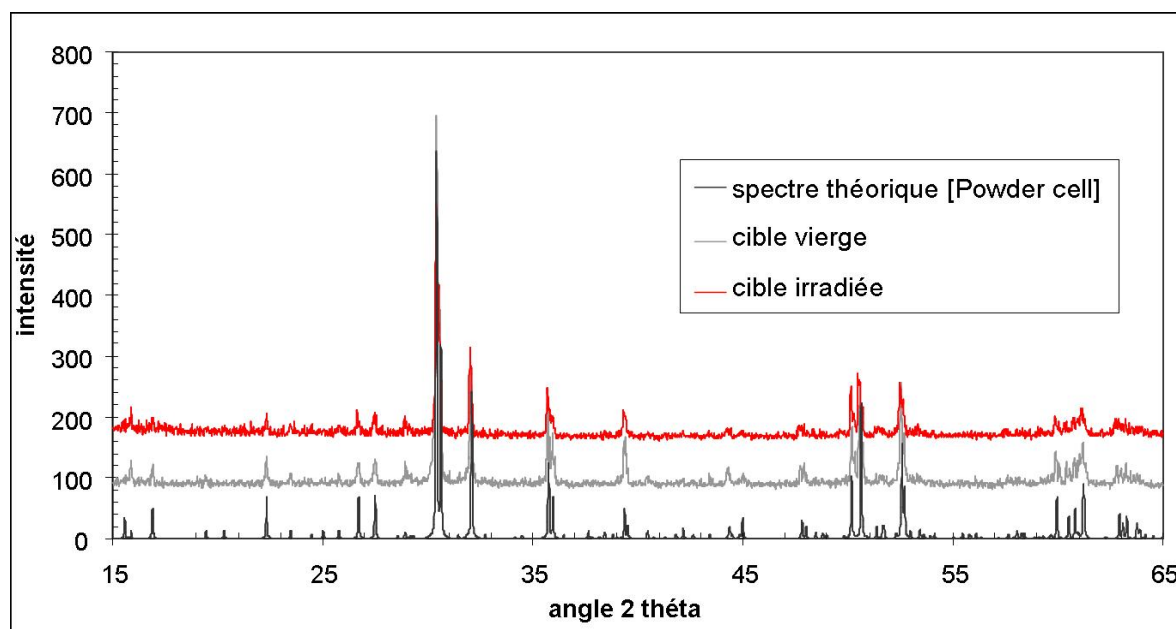


Figure V-15 : Diffractogrammes obtenus sur la raie $K\alpha_1$ du cuivre (1,5418 Å). Les spectres expérimentaux obtenus sur une zirconolite frittée vierge et sur une zirconolite irradiée pendant 4 heures ($E_{\text{déposée}} = 865 \text{ J}$) sont représentés en gris et en rouge respectivement. Le spectre théorique obtenu à l'aide du logiciel Powder Cell est représentés en noir.

Les diffractogrammes obtenus sur une cible vierge et une cible irradiée sont identiques. Aucun élargissement des pics n'est mis en évidence, ce qui indique que, globalement, sur une épaisseur de 20 μm , l'irradiation du solide n'a pas entraîné de modification notable de la structure cristallographique de la zirconolite.

4-1-a-ii) Analyses Raman

Ces analyses s'effectuent sur une profondeur de l'ordre du micromètre. Le but de ces analyses est d'observer des différences, au niveau des liaisons chimiques, dues au phénomène d'ionisation se produisant lors de l'irradiation dans le solide, sur le dernier micron traversé par le faisceau.

Etant donné que la zirconolite étudiée est un fritté, l'acquisition d'une cartographie Raman sur une cible vierge a permis d'observer l'évolution du spectre en fonction de l'orientation des grains dans le fritté. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure V-16 où ils sont comparés aux résultats obtenus pour une surface de zirconolite irradiée et lixiviée.

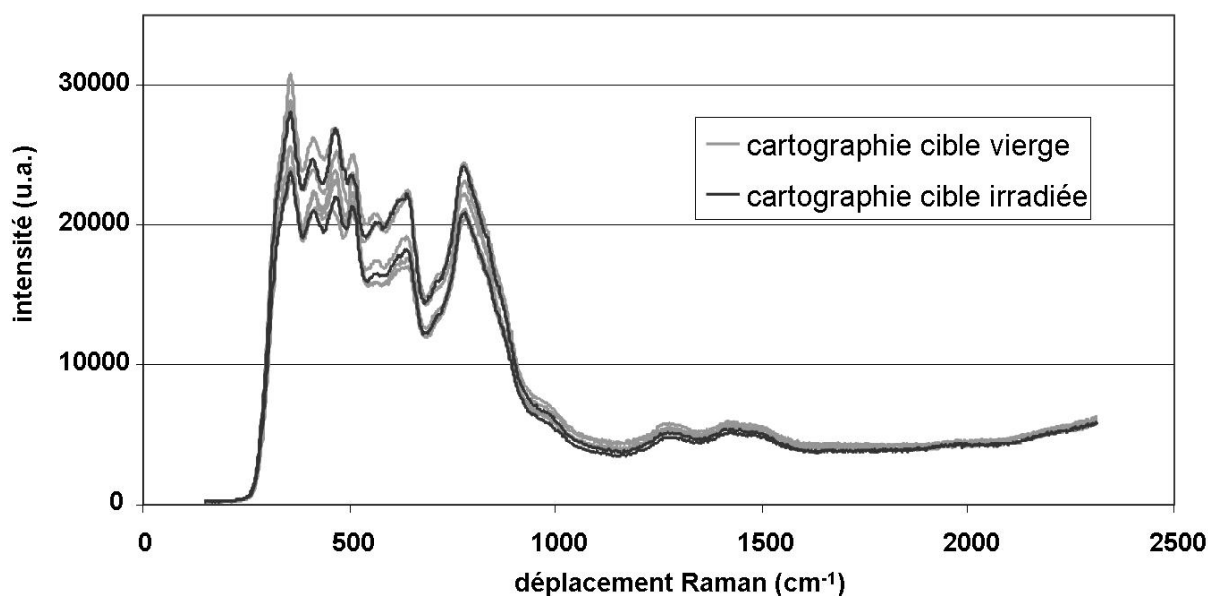


Figure V-16 : Spectres Raman de différentes zones d'une zirconolite vierge (en gris) et d'une zirconolite irradiée ($E_{\text{déposée}} = 960 \text{ J}$). Les fréquences des raies Raman, exprimées en cm^{-1} , sont rapportées à la raie excitatrice prise comme origine (onde monochromatique verte dont la fréquence vaut 514 nm).

Sur cette figure, pour un déplacement Raman inférieur à 1000 cm^{-1} , on observe des bandes plus ou moins larges et intenses, et un fond continu d'intensité importante. La valeur de la fréquence de ces bandes d'émission est liée aux énergies de vibration dans la molécule et dépendent des atomes mis en jeu, des constantes de force et donc des distances interatomiques et de la structure cristalline (voir annexe B). Aucunes données concernant l'analyse Raman de zirconolites ne sont présentes dans la littérature. Pour repérer les différentes bandes, l'utilisation de matériaux de référence est donc nécessaire.

Il n'a pas été utile d'attribuer les bandes car en comparant les différents spectres de la Figure V-16 entre eux, nous avons constaté que l'allure du spectre Raman de la zirconolite

dépend plus de l'orientation des grains de la surface analysée que des effets dus à l'irradiation du solide. De ce fait, nous pouvons en conclure qu'aucune modification du solide due au dépôt d'énergie par ionisation n'a pu être mise en évidence par cette technique.

4-1-a-iii) Résonance paramagnétique électronique

Cette technique permet de vérifier si le noircissement de la zirconolite sous irradiation, induite par la variation de la fluorescence du néodyme, dénote une variation notable de l'environnement électronique de cet élément. En effet, dans la zirconolite, tous ses éléments constitutifs sont au degré d'oxydation maximal (Ca^{II} , Nd^{III} , Ti^{IV} , Zr^{IV} , Al^{III} et O^{II}). Dans cette configuration, seul le néodyme possède un électron non apparié. C'est donc le seul élément de la zirconolite qui pourra entrer en résonance et être analysé par cette technique.

La Figure V-17 présente les différents spectres obtenus par RPE. Notons que le signal observé sur la zirconolite est très faible : il a donc été nécessaire de travailler avec la puissance hyperfréquence maximale.

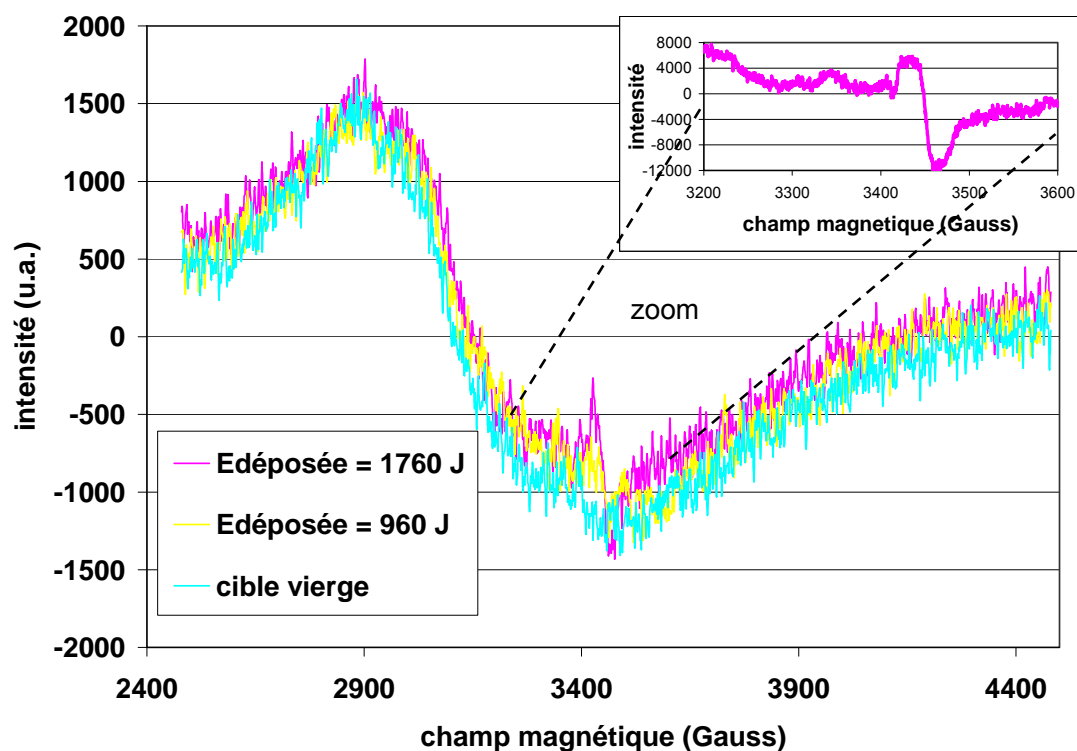


Figure V-17 : Spectres RPE obtenus sur une cible vierge (bleu) et sur des cibles irradiées avec une énergie déposée de 960 J (jaune) et de 1760 J (rose), à une puissance hyperfréquence de 200 mW. L'encart est un zoom de la courbe rose entre 3200 et 3600 Gauss.

La figure ci-dessus nous indique qu'il n'y a aucune différence entre une cible vierge et une cible irradiée avec une énergie déposée de 960 J. En ce qui concerne la comparaison avec la cible irradiée plus longtemps, une légère différence est visible dans le signal. Cependant, cette variation est trop faible pour être significative d'une modification de l'environnement électronique dans le solide.

Nous pouvons en conclure que l'irradiation du solide n'entraîne pas de modification notable au niveau de la répartition électronique du néodyme. De ce fait, la fluorescence du Nd induisant la modification de couleur est certainement extrêmement sensible au moindre défaut localement créé.

4-1-b) Influence de la pulvérisation

Comme nous l'avons vu dans la partie 3-3-2, la pulvérisation du solide pourrait entraîner le passage en solution d'agrégats insolubles, qui seraient à l'origine de la phase colloïdale observée. De façon à évaluer l'influence de la pulvérisation sur la formation de colloïdes, la participation de chaque élément à la fraction colloïdale obtenue a été comparée aux résultats d'une simulation réalisée à l'aide du logiciel SRIM. Les expériences et les simulations ont été réalisées avec un faisceau d'alphas et un faisceau de protons, le nombre de chocs balistiques étant d'autant plus faible que la particule incidente est légère.

Les expériences couplant irradiation du solide et radiolyse de l'eau ont été réalisées de la manière suivante :

- pour les irradiations par les particules alphas de 41,8 MeV, il s'agit des expériences dont les caractéristiques ont été détaillées dans le chapitre III et dont les résultats ont été présentés dans les parties 1, 2 et 3 de ce chapitre. Pour ces expériences, l'énergie déposée dans l'eau est comprise entre 300 et 1100 J en fonction de la durée de l'irradiation et de l'épaisseur des cibles ;
- avec le faisceau de protons, une seule expérience a été réalisée, avec une énergie incidente des protons de 12 MeV. Cette irradiation a été effectuée sur une cible de $(424 \pm 1) \mu\text{m}$ durant 4 heures ($E_{\text{déposée}} = 795 \pm 16 \text{ J}$). Dans ce cas-là, le faisceau de protons traverse la zirconolite et ressort dans l'eau avec une énergie de 5 MeV, ce qui correspond à un parcours dans l'eau de 360 μm .

Pour toutes les expériences, la participation de chaque élément à la fraction colloïdale est obtenue par soustraction des teneurs mesurées en solution avant et après ultrafiltration.

Au niveau des simulations, le logiciel SRIM [Ziegler, 1985] permet de quantifier le nombre d'atomes constitutifs de la zirconolite pulvérisés et éjectés par ions incidents émis. Ce calcul tient compte de l'énergie de déplacement des atomes qui est de l'ordre de 50 eV [Smith, 2003]. Chaque simulation a été réalisée pour 200 000 ions incidents. Le nombre d'ions éjectés pour une certaine dose d'irradiation est obtenu par une règle de trois à partir du nombre d'ions éjectés donné par le logiciel SRIM pour 200 000 ions incidents.

Les résultats de la simulation sont présentés dans le Tableau V-5. Ils sont comparés aux résultats expérimentaux obtenus à partir des analyses de solution.

	quantité élémentaire (en ions)			
	irradiation par des particules alpha		irradiation par des protons (dose de $7,9.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$)	
	expérience (doses comprises entre 5.10^{15} et $10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$)	simulation (dose de $10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$)	expérience	simulation
Titane	3.10^{12} à $1,5.10^{14}$	$2,6.10^{11}$	$1,5.10^{14}$	$1,5.10^{10}$
Zirconium	3.10^{11} à $2,2.10^{13}$	$2,0.10^{11}$	$3,8.10^{13}$	$9,9.10^9$
Néodyme	2.10^{11} à $5,3.10^{12}$	$3,8.10^{10}$	$1,9.10^{12}$	—

Tableau V-5 : Participation de chaque élément à la fraction colloïdale calculée d'après les différences de concentration avant et après ultrafiltration, pour des irradiations avec des particules alphas et des protons. Ces résultats sont comparés au nombre d'ions de la zirconolite éjectés par pulvérisation lors du passage du faisceau, obtenus par simulation, pour une énergie de déplacement de 50 eV.

Les résultats expérimentaux présentés ci-dessus permettent de voir que la participation des différents éléments à la fraction colloïdale est sensiblement la même quelle que soit la particule incidente. Les concentrations dans la fraction colloïdale semblent donc indépendantes de la nature de la particule incidente.

La comparaison des résultats expérimentaux et des résultats obtenus par simulation montre que le nombre d'ions éjectés par pulvérisation :

- Est de 20 à 500 fois plus faible pour le titane que la teneur de cet élément dans la fraction colloïdale, lors des irradiations alpha ;
- Pour le néodyme, pour des irradiations avec des particules alpha, il est de 10 à 150 fois plus faible ;
- Pour le zirconium, il est de 3 à 100 fois plus faible pour les irradiations avec des particules alphas et 3000 fois plus faible dans le cas des irradiations avec des protons.

Pour tous les éléments participant à la fraction colloïdale, le nombre d'ions éjectés par pulvérisation est donc nettement inférieur à la participation à la fraction colloïdale mesurée expérimentalement. En conclusion, il est certain que l'intégralité de la fraction colloïdale n'est donc pas obtenue par pulvérisation de la surface.

4-1-c) Bilan sur l'irradiation du solide

En conclusion, aucunes modifications notables dans le solide, telles que des modifications des liaisons, de l'environnement électronique ou une diminution de la cristallinité, dues au dépôt d'énergie par ionisation au cours de l'irradiation du solide, n'ont pu être mises en évidence, après irradiation, par les différentes techniques d'analyse du solide utilisées. De ce fait, soit ces phénomènes d'ionisation n'entraînent que de faibles modifications dans le solide, soit il y a relaxation du solide et auto-guérison après irradiation. Par conséquent, des analyses du solide in-situ seraient nécessaires pour réellement évaluer l'impact de ces ionisations.

D'autre part, les calculs SRIM ont montré que la pulvérisation des atomes de la surface ne permettait pas d'expliquer l'intégralité de la formation de colloïdes au cours des expériences couplant l'irradiation du solide à la radiolyse de l'eau. L'hypothèse la plus plausible pour expliquer leur formation est donc une modification des équilibres chimiques lors de l'irradiation du solide.

4-2 Amorphisation de la surface

Nous nous sommes également intéressés à l'étude de l'effet de l'endommagement de la surface de la zirconolite sur l'altération de celle-ci dans les deux géométries. Toutes les expériences sur cibles amorphes ont été réalisées à 20 °C. Les résultats concernant l'évolution des relâchements élémentaires avant et après ultrafiltration en fonction de l'énergie déposée sont présentés sur la Figure V-18.

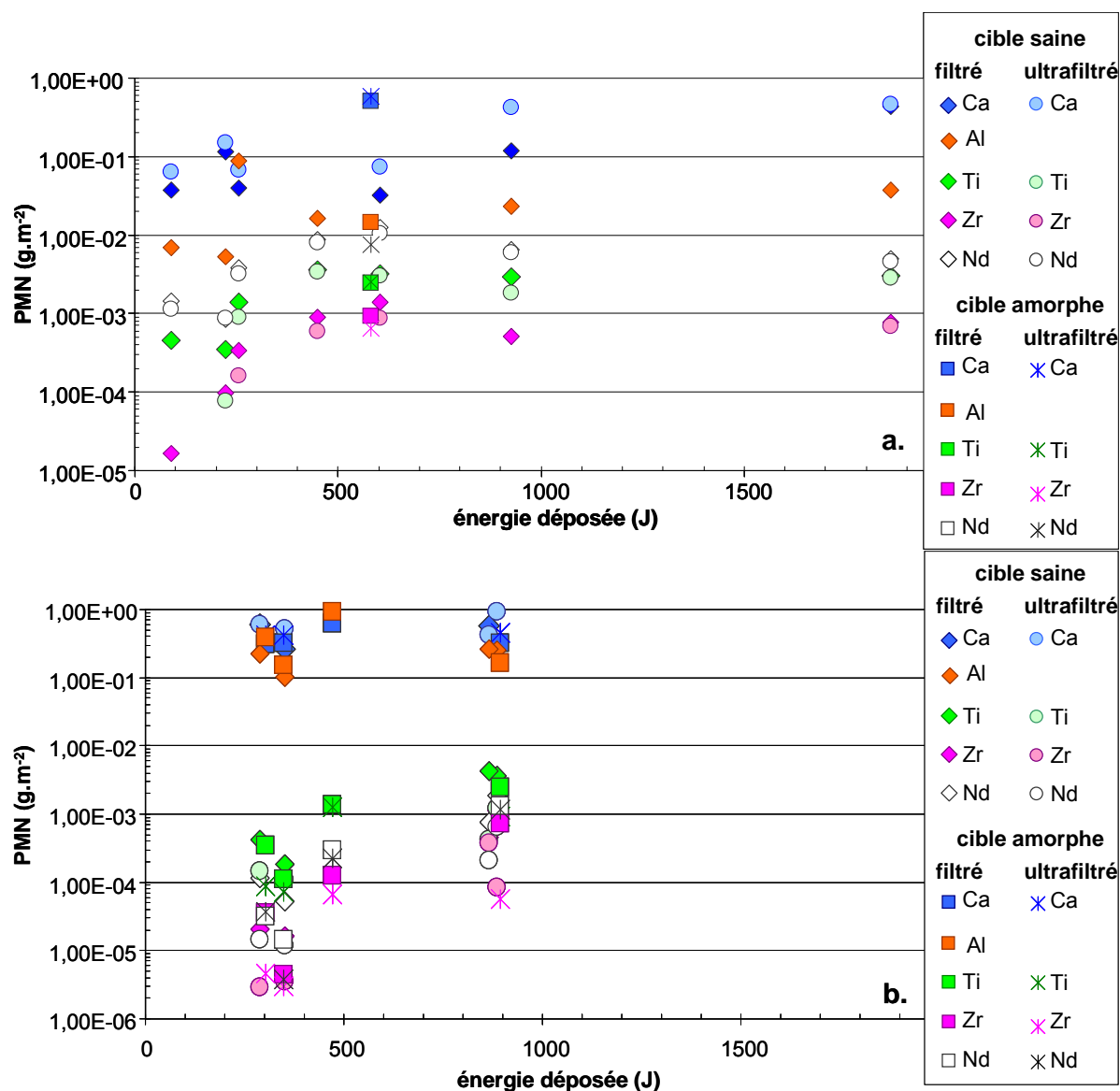


Figure V-18 : Evolution de la teneur totale relâchée avant et après ultrafiltration, en termes de perte de masse normalisée, en fonction de l'énergie déposée, pour des irradiations effectuées à 20 °C. Les résultats obtenus sur cibles amorphes sont comparés à ceux obtenus sur cibles saines : sur le graphe a., lorsqu'il y a uniquement radiolyse de l'eau, et sur le graphe b., lorsque l'irradiation du solide est couplée à la radiolyse de l'eau.

Sur la figure ci-dessus, pour chaque élément, les teneurs dans les fractions filtrées sont comparables, quel que soit l'état de surface du solide lixivié en condition radiolytique. Il en est de même pour les teneurs après ultrafiltration. Il n'y a donc pas d'influence de la nature de la surface (saine ou amorphe) sur les relâchements en solution, quelles que soient les conditions expérimentales.

L'évolution de la quantité de H₂O₂ formée sous radiolyse est présentée sur la Figure V-19 en fonction de l'énergie déposée pour les cibles saines et amorphisées.

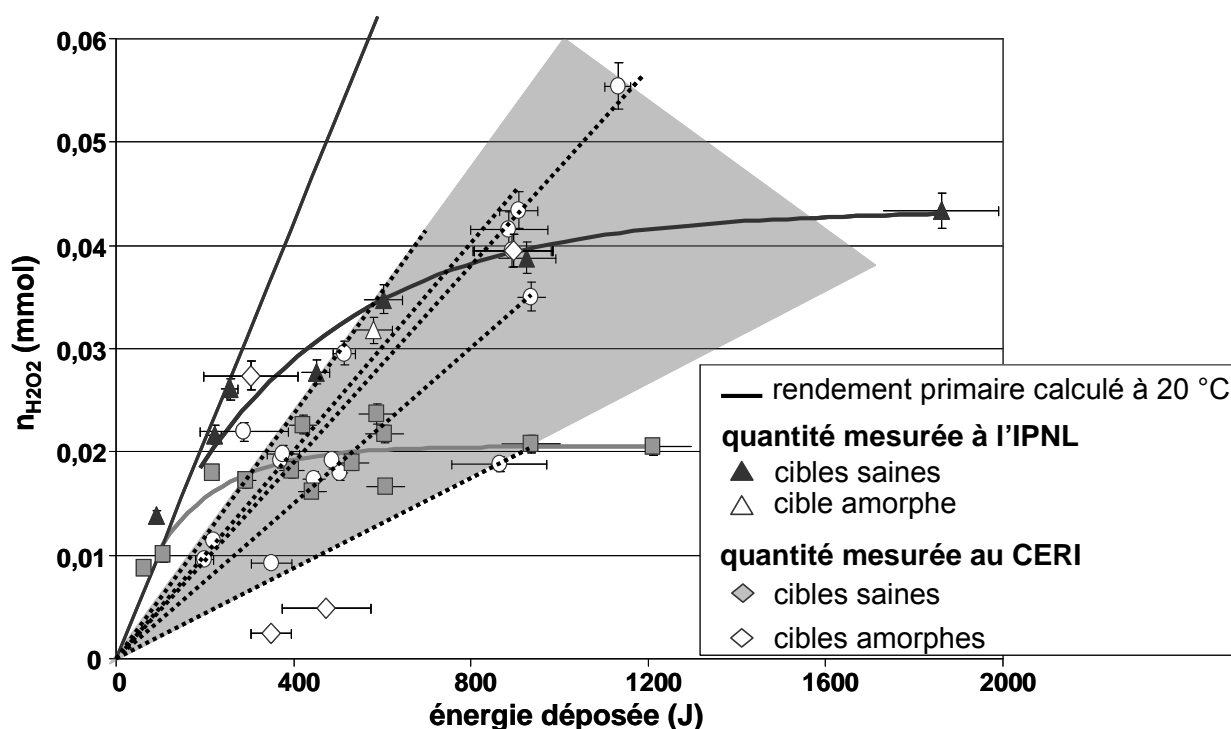


Figure V-19 : Quantités de H_2O_2 radiolytique expérimentales et calculées en fonction de l'énergie totale déposée dans la solution. La droite en trait plein représente la quantité de H_2O_2 continuellement formée durant l'irradiation et calculée à partir des rendements radiolytiques primaires. Les données expérimentales obtenues au CERI et à l'IPNL, à 20 °C, sont représentées par des losanges gris et des triangles noirs respectivement pour les cibles saines, et par les mêmes figurés en blanc pour les cibles amorphisées.

On peut voir que lorsqu'il y a uniquement radiolyse de l'eau, il n'y a pas de différence entre cibles saines et amorphes.

Lorsque l'irradiation du solide intervient, par contre, les quantités de H_2O_2 radiolytiques mesurées après irradiation des cibles amorphes sont plus dispersées que dans le cas des cibles saines. L'abrasion qui se produit à la surface de la zirconolite lors de l'implantation ionique du Bi^{2+} ne suffit cependant pas à expliquer cette disparité : en effet, une simulation de cette implantation à l'aide du logiciel SRIM [Ziegler, 1985] indique que pour une dose d'implantation de 10^{16} at.cm⁻², l'épaisseur abrasée est de 20 nm environ. Cette épaisseur abrasée est négligeable devant l'incertitude sur la mesure d'épaisseur qui est de ± 1 micron.

En conclusion, nous pouvons dire qu'il n'y a pas d'effet(s) notable(s) du(s) à l'amorphisation de la surface de la zirconolite. Seule l'évolution de la teneur en H_2O_2 radiolytique en fonction de l'énergie déposée pour deux points expérimentaux présente une légère différence. Des expériences supplémentaires dans la géométrie couplant irradiation du solide et radiolyse de l'eau seraient nécessaires pour conclure.

Les analyses du solide ne sont pas présentées car aucune technique n'a permis d'observer une différence entre cibles saines et cibles amorphes.

Ces résultats sont en accord avec ce qui a été dit dans le chapitre IV concernant les données bibliographiques et les expériences de référence hors radiolyse : l'amorphisation de la zirconolite n'induit pas de modifications de l'altération.

5 Influence de la présence de complexants et du pH

Comme nous l'avons vu dans le chapitre III (paragraphe 4-3), il est arrivé au cours de certaines irradiations que le faisceau de particules irradie des pièces en téflon du dispositif expérimental. Dans ces cas-là, la solution au contact du téflon irradié se charge en dérivés carbonés et fluorés (les teneurs mesurées sont rappelées dans le Tableau V-6), ce qui entraîne une acidification de la solution (pH inférieur à 3). Au cours de ces expériences, il y a donc eu influence couplée du pH et de la présence de dérivés fluorés et carbonés. Notons que ces dérivés, et notamment les ions fluorures, sont de bons complexants des ions Ti(IV), Zr(IV) et Al(III) ([Brown, 2005], [Ciavatta, 1983] et [Michard, 1989]).

ion mesuré	F-	trifluoroacétate	acétate	formiate
concentration moyenne mesurée (mol.L ⁻¹)	$1,2 \times 10^{-3}$	2×10^{-5}	3×10^{-5}	1×10^{-5}

Tableau V-6 : Principales espèces anioniques présentes en solution après irradiation de pièces en téflon, ainsi que leur teneur moyenne respective après 6/7 heures d'irradiation ($E_{\text{déposée}} > 2000 \text{ J}$). Ces teneurs sont proportionnelles à la durée de l'irradiation : elles varient respectivement d'environ un ordre de grandeur si on considère une irradiation de 2 heures ($E_{\text{déposée}} = 600 \text{ J}$) ou une irradiation de 6/7 heures.

Nous ferons d'abord un rappel bibliographique des résultats concernant l'influence du pH et de la complexation sur l'altération de la zirconolite en condition de lixiviation. Ensuite, nous présenterons les résultats obtenus au cours de cette thèse, en condition radiolytique.

5-1 Données bibliographiques

5-1-a) Influence du pH

Les lixiviations ont eu lieu à 90 °C, sur poudres, en réacteurs ouverts à circulation avec un taux de renouvellement de 10 mL par jour. Ces expériences ont montré que l'effet du pH (pour des pH compris entre 2,1 et 12,9) sur la dissolution de la zirconolite est faible : les relâchements en calcium varient de moins d'un ordre de grandeur sur la gamme de pH, comme le montre les résultats décrits dans la Figure V-20. De plus, des observations par microscopie électronique à balayage n'ont permis d'observer aucun changement significatif sur les grains de zirconolite lixiviés [Mc Glinn, 1995].

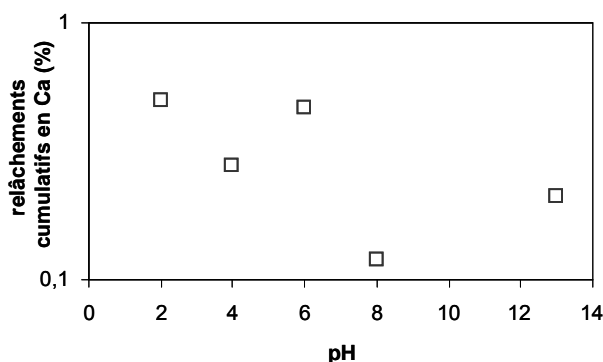


Figure V-20 : Effet du pH sur les relâchements en Ca pour la zirconolite (d'après [Mc Glinn, 1995]).

5-1-b) Influence de la présence d'un complexant

La présence de complexants organiques (acide citrique) dans la solution de lixiviation a été étudiée par P. McGlinn *et al.* dans les mêmes conditions que lors de l'étude sur l'influence du pH.

Les ions citrate sont connus pour former des complexes très stables en solution, particulièrement avec les ions Zr^{4+} , Ti^{4+} et Nd^{3+} . Le pH de la solution d'acide citrique est ajusté à 5 par ajout de potasse de façon à éviter les effets de pH sur la dissolution.

La présence de ce complexant entraîne une augmentation de 1 à 3 ordres de grandeur sur la vitesse de dissolution pour le titane et le zirconium respectivement. Seule la vitesse de relâchement du néodyme n'est pas affectée par la présence du complexant : les relâchements dans un tel milieu sont congruents, contrairement à ce qui est observé dans l'eau pure. Notons enfin que les analyses du solide n'ont permis de déceler aucune phase secondaire (microscopie électronique en transmission), ni changement de stœchiométrie à la surface des grains lixiviés (XPS). Après lixiviation, il a seulement été observé par microscopie électronique à balayage une révélation des joints de grains [Mc Glinn, 2004].

5-2 Résultats obtenus sous irradiation

5-2-a) Evolution des teneurs en solution

5-2-a-i) Relâchements élémentaires

Les résultats concernant l'influence de la présence de dérivés carbonés et fluorés et du pH sur les relâchements élémentaires en condition radiolytique sont présentés sur la Figure V-21. Ils peuvent être comparés aux résultats présentés dans la Figure V-2, en l'absence de complexants.

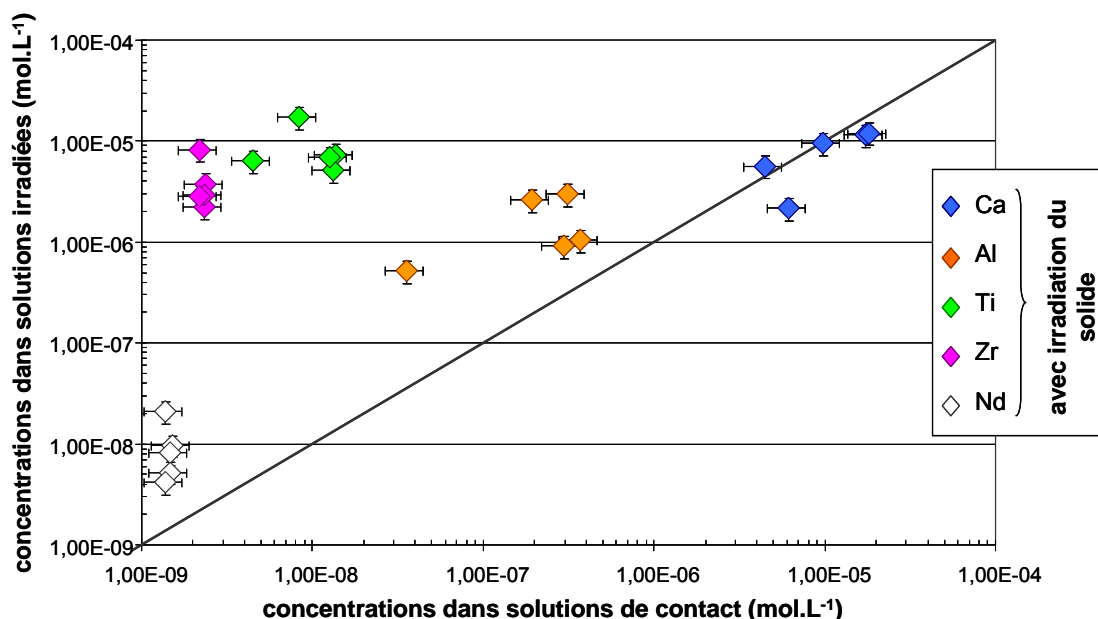


Figure V-21 : Evolution, en représentation log-log, des relâchements élémentaires après irradiation en présence de fluorures (pH = 3,0) en fonction des relâchements élémentaires dans les solutions de contact, dans l'eau pure, pour des irradiations couplant radiolyse de l'eau et irradiation du solide.

Les relâchements en titane et zirconium ont augmenté de deux ordres de grandeurs et les teneurs en aluminium d'un ordre de grandeur en présence de ces dérivés et à pH acide. Les teneurs en néodyme, quant à elles, demeurent identiques à ce qui a été mesuré pour des irradiations dans l'eau initialement pure. Au début de ce paragraphe, nous avons vu que les teneurs en ions fluorures sont dans la gamme $2 \cdot 10^{-4}$ à $2 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ et que les teneurs en ions trifluoroacétates et acétates sont dans la gamme $2 \cdot 10^{-6}$ à $2 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹, selon la durée de l'irradiation. Si on compare aux concentrations élémentaires présentées dans la figure ci-dessus, on observe que la concentration en fluorures est environ 100 fois plus importante que les concentrations en Al, Ti et Zr, c'est-à-dire en très large excès, et que les teneurs en ions trifluoroacétates et acétates sont présents dans les mêmes proportions que les ions Ti et Zr. Il peut donc se former des complexes de fluorures, de trifluoroacétate ou d'acétate de titane, de zirconium ou d'aluminium.

Il faut cependant vérifier si cette modification des relâchements résulte de la présence des ions complexants ou bien de l'acidification de la solution. Pour ce faire, des expériences de lixiviation de pastilles de zirconolite, dans l'eau pure et dans une solution de fluorure de sodium à 10^{-2} mol.L⁻¹ (pH identique à celui de l'eau), ont été réalisées dans des conteneurs en téflon PFA, à température ambiante. Les résultats sont présentés dans le Tableau V-7.

Concentrations en éléments relâchés (mol.L ⁻¹)	dans l'eau pure	dans une solution de NaF
Ca	de 4.10^{-8} à $1,76.10^{-6}$	$< 3.10^{-7}$
Al	de 4.10^{-9} à $1,33.10^{-7}$	—
Ti	$< 3.10^{-9}$	de 4.10^{-8} à $1,4.10^{-7}$
Nd	$< 10^{-10}$	$< 2.10^{-9}$
Zr	—	de 4.10^{-8} à 7.10^{-8}

Tableau V-7 : Evolution des relâchements en solution, pour des lixiviations réalisées dans des conteneurs en téflon, durant 100 jours, à température ambiante, dans l'eau pure et dans une solution de NaF à 10^{-2} mol.L⁻¹.

Ces résultats ont montré que, de la même façon que sous irradiation, les quantités de titane et de zirconium relâchées augmentent de deux ordres de grandeurs environ : le comportement observé sous irradiation provient donc principalement de la présence des ions fluorures, et non pas de la diminution du pH.

5-2-a-ii) H_2O_2 radiolytique

L'évolution de la quantité de peroxyde d'hydrogène formée sous radiolyse en fonction de l'énergie déposée, dans une solution contenant des ions F⁻, et à pH 3, est présentée sur la Figure V-22.

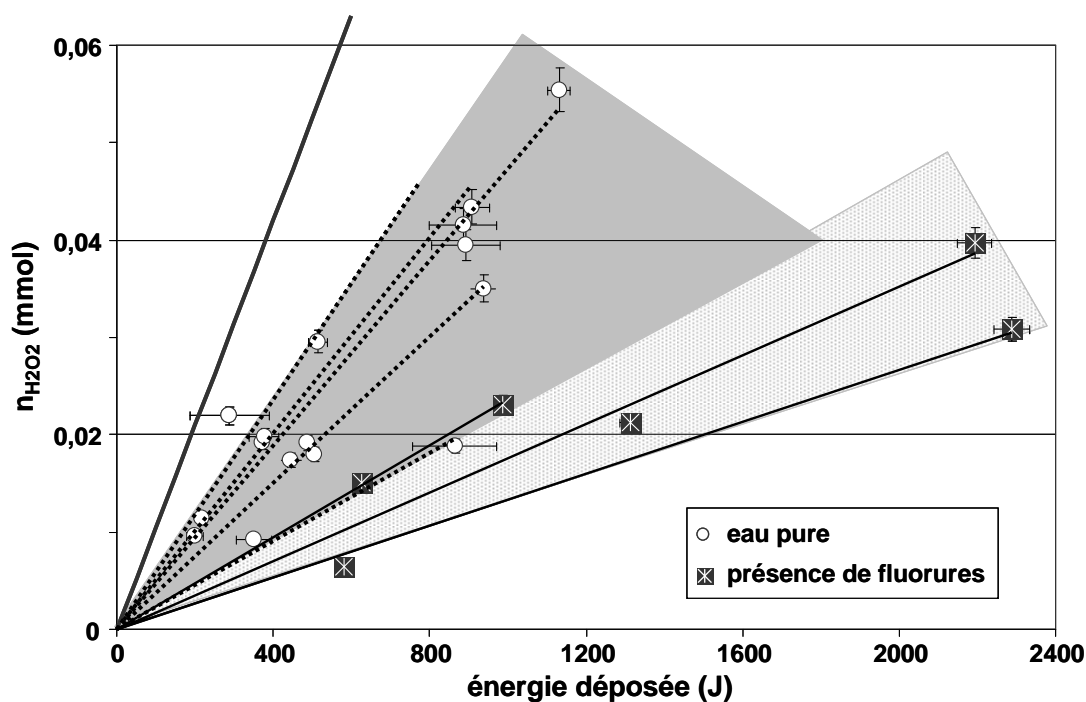


Figure V-22 : Evolution de la quantité de H_2O_2 radiolytique formé en fonction de l'énergie déposée, pour des irradiations effectuées dans l'eau initialement pure et dans de l'eau contenant des espèces carbonées et fluorées.

Les quantités mesurées en présence de dérivés fluorés et carbonés sont comparées aux quantités mesurées dans l'eau initialement pure. On peut voir que dans les deux cas l'allure est la même : l'évolution de la quantité de H_2O_2 formé est linéaire en fonction de l'énergie déposée.

Par contre, en présence de dérivés fluorés, les quantités mesurées sont environ deux fois plus faibles. Deux hypothèses peuvent expliquer cette différence :

- H_2O_2 peut réagir avec les ions constitutifs de la zirconolite relâchés en solution.
- Les précurseurs de H_2O_2 peuvent réagir avec les dérivés fluorés et carbonés présents en solution. Ces dérivés auraient un effet inhibiteur sur la formation de H_2O_2 , en captant ses précurseurs. Des réactions faisant intervenir HO^\bullet et les ions fluorures, acétate ou formiate sont connues [Buxton, 1988] et présentent une constante de vitesse du même ordre de grandeur que celle de la réaction faisant intervenir HO^\bullet et l'électron aqueux.

La première hypothèse ne suffit pas à expliquer une différence d'un facteur deux au niveau des teneurs en H_2O_2 : en effet, les teneurs élémentaires mesurées en solution sont de l'ordre de 10^{-4} mmol, soit inférieures environ de deux ordres de grandeurs à la teneur en H_2O_2 . Par contre, les teneurs en ions fluorures sont de l'ordre de 0,02 à 0,2 mmol en solution (selon la durée de l'irradiation), c'est-à-dire du même ordre de grandeur que les teneurs en H_2O_2 . De ce fait, la deuxième hypothèse est tout à fait plausible. Cependant, étant donné qu'il s'agit de réactions intervenant sur des échelles de temps très court, cette deuxième hypothèse n'a pas pu être validée par des expériences complémentaires hors radiolyse.

5-2-b) Mécanismes mis en jeu

Les résultats concernant l'évolution des teneurs élémentaires mesurées avant et après ultrafiltration en fonction de l'énergie déposée pour ces expériences en présence de fluorures sont présentés sur la Figure V-23. La conversion en perte de masse normalisée de la teneur en fluorure tient compte de la surface de joint irradiée, qui est de $0,157 \text{ cm}^2$. Une analyse de la topographie de surface par ESEM, présentée sur la Figure V-24, permet de compléter les observations faites à partir des analyses de la solution.

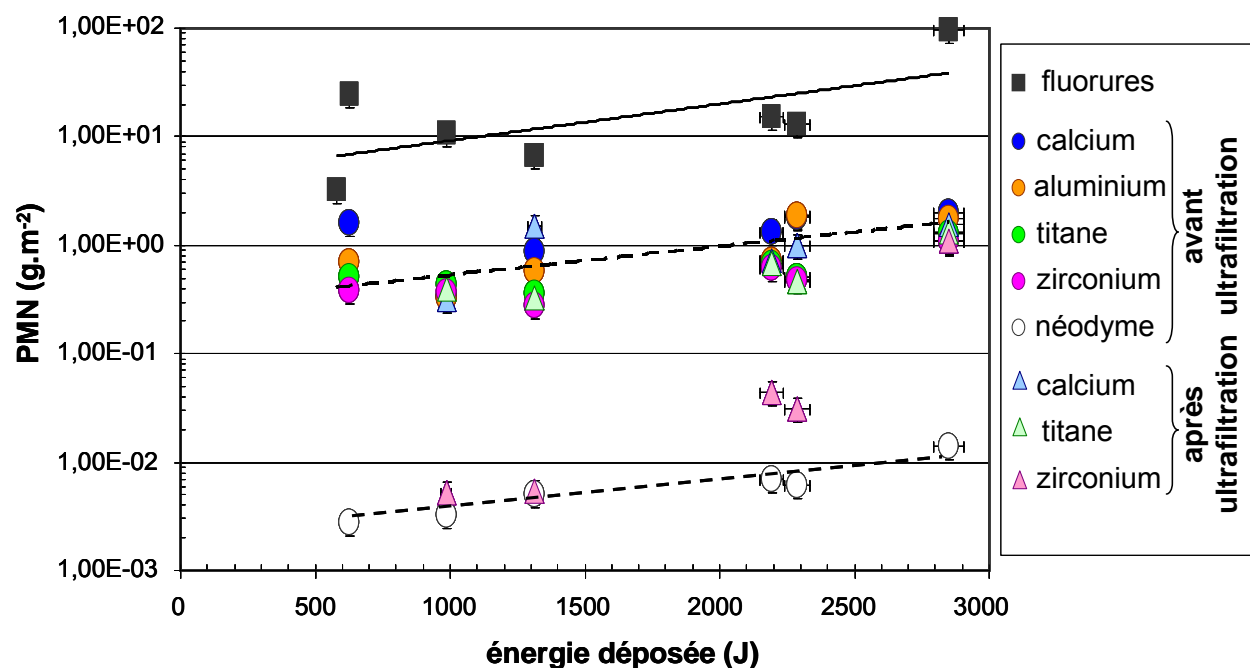


Figure V-23 : Relâchements élémentaires (exprimés en termes de pertes de masse normalisée) avant (ronds) et après ultrafiltration (triangles), en fonction de l'énergie déposée pour des irradiations couplant radiolyse de l'eau et irradiation du solide. Les teneurs en ions F^- sont également représentées (carrés noirs). Les teneurs en néodyme après ultrafiltration ne sont pas représentées car elles sont systématiquement en dessous des limite de détection (i.e. $< 10^{-3} \text{ g.m}^{-2}$). Les droites en trait plein et en tiretés représentent les ajustements réalisés respectivement à partir des teneurs en fluorures et des teneurs en éléments relâchés.

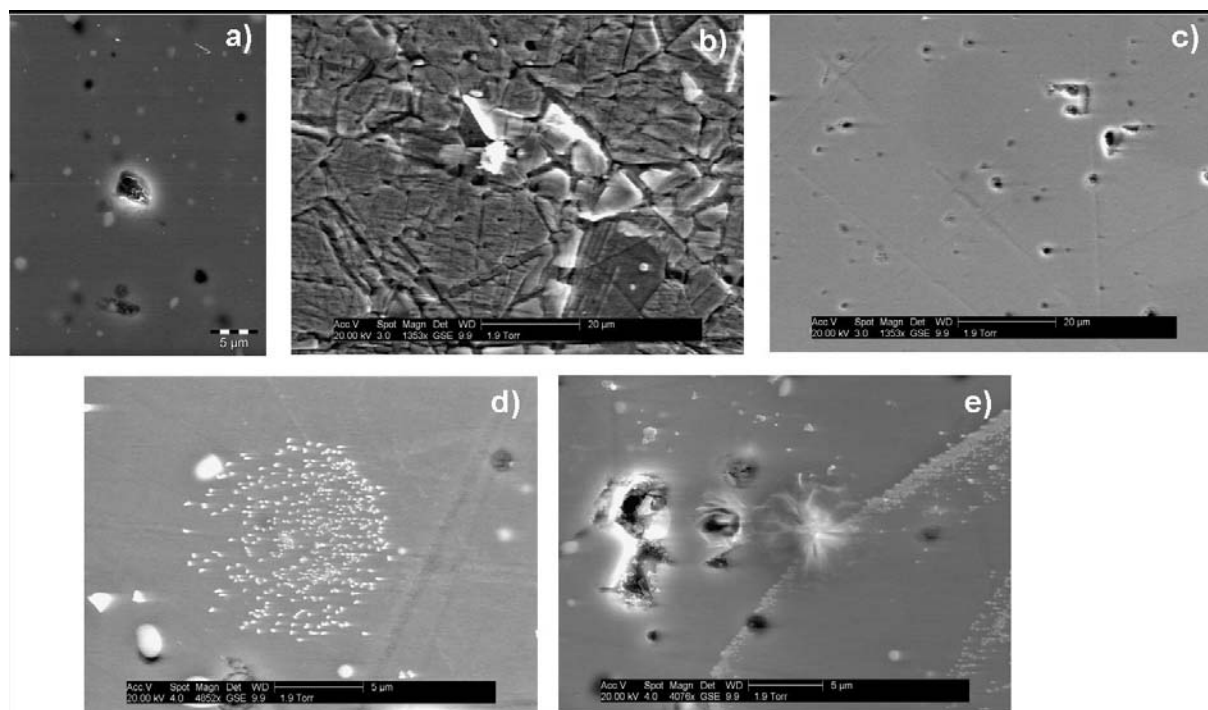


Figure V-24 : Image ESEM en mode environnemental (2 torr d'eau, 20kV) sur une cible vierge (image a) et sur les cibles irradiées en présence de fluorure. L'image b provient de la partie de la zirconolite en contact avec le joint en téflon irradié et l'image c présente l'allure globale de la surface centrale irradiée et lixiviée, pour une cible irradiée 7 heures (dose de $7,8 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ et énergie déposée de 2290 J). Les images d et e présentent des dépôts observés ponctuellement sur la surface irradiée et lixiviée.

A partir des deux figures ci-dessus, on voit que :

- l'évolution des teneurs relâchées en fonction de l'énergie déposée est la même pour toutes les espèces, y compris les fluorures : l'augmentation observée pour les points expérimentaux peut être ajustée par une loi exponentielle, traduisant une cinétique d'ordre un pour chaque espèce. Notons d'ailleurs que la constante de vitesse est la même quelle que soit l'espèce considérée ce qui indique que les relâchements élémentaires sont reliés à la présence des fluorures ;
- les relâchements sont congruents pour tous les éléments sauf le néodyme. De plus, sur la surface irradiée et lixiviée, les joints de grains sont révélés (Figure V-24 c). Ces résultats corroborent les données bibliographiques en ce qui concerne l'influence de la complexation [Mc Glinn, 2004] ;
- les teneurs en zirconium et en néodyme avant et après ultrafiltration sont différentes. Ceci indique la présence d'une phase colloïdale à laquelle ces deux éléments participent. Ces colloïdes ont d'ailleurs pu être observés sur le solide (Figure V-24 d et e). Leur composition n'a pas pu être déterminée par analyses EDX car ces dépôts sont trop fins.
- dans ces conditions expérimentales, le titane ne participe plus à la fraction colloïdale, ce qui montre que le titane en solution doit être sous la forme de complexe soluble.

5-3 Bilan

Nous nous sommes intéressés à l'influence conjointe d'une diminution du pH et de la présence dans la solution de lixiviation d'ions fluorures, trifluoroacétates et acétates, qui sont de bons complexants des ions Al(III), Zr(IV) et Ti(IV).

Les analyses élémentaires, réalisées après lixiviation en condition radiolytique (avec irradiation du solide zirconolite), ont montré une augmentation de deux ordres de grandeurs environ des relâchements en Ti et Zr, par rapport aux relâchements dans l'eau pure. Des expériences complémentaires ont permis de montrer que l'augmentation des relâchements élémentaires est bien due à des phénomènes de complexations avec les dérivés fluorés et non pas à l'acidification de la solution.

Au niveau des mécanismes de l'altération, en présence de ces complexants, la dissolution de la zirconolite devient congruente pour tous les éléments sauf le néodyme. L'analyse du solide indique une révélation des joints de grains sur les surfaces lixiviées sous irradiation. Ces résultats sont en accord avec les résultats bibliographiques concernant l'influence de la complexation [Mc Glinn, 2004]. D'autre part, les analyses des solutions et les analyses du solide ont montré la participation du zirconium, du néodyme, mais pas du titane à une phase colloïdale. Ceci indique que le titane se trouve sous la forme d'un complexe soluble.

Au niveau de la teneur en H_2O_2 , les ions fluorures doivent agir comme des capteurs des radicaux HO^\bullet , ce qui entraîne une diminution de la teneur en H_2O_2 formé dans ces conditions par rapport aux teneurs généralement formées lors des irradiations réalisées dans l'eau pure.

6 Bilan de ces expériences en condition d'altération sous radiolyse

Au cours de ce chapitre, nous avons vu que les relâchements en titane, néodyme et zirconium augmentent d'un à deux ordres de grandeur en condition radiolytique par rapport aux relâchements mesurés hors radiolyse, quels que soient la température (20 et 50 °C), l'état de surface de la zirconolite (saine ou amorphe) et les conditions expérimentales (avec ou sans irradiation du solide). D'autre part, les relâchements en aluminium et calcium sont supérieurs de 1 à 3 ordres de grandeurs à ceux en titane, zirconium et néodyme.

Au niveau de l'évolution des relâchements, on observe d'abord une phase cinétiquement contrôlée. Durant cette phase, la vitesse de dissolution, basée sur les relâchements en néodyme qui est le simulant des actinides mineurs, est supérieure de cinq ordres de grandeurs à la vitesse déterminée hors radiolyse [Fillet, 2004]. Cette étape est cependant très courte en condition radiolytique, de l'ordre de quelques heures. Lorsque le lixiviat arrive à saturation par rapport aux phases hydroxydes de zirconium et de titane, les relâchements deviennent constants : on passe alors à une dissolution thermodynamiquement contrôlée.

En ce qui concerne les mécanismes de l'altération, lorsqu'il y a uniquement radiolyse de l'eau, les concentrations en Ti, Zr et Nd sont contrôlées par la solubilité des hydroxydes de titane et de zirconium, très faible dans l'eau (de l'ordre de $4 \cdot 10^{-8}$ et 10^{-8} mol.L⁻¹ respectivement). Lorsque la radiolyse de l'eau est couplée à l'irradiation du solide, une phase colloïdale est observée sur le solide et dans la solution. Ces colloïdes sont uniquement présents sur le solide au niveau de la partie lixiviée mais pas irradiée. La présence de cette phase provient sans doute d'une modification des équilibres chimiques induite par les ionisations se produisant dans le solide, lors de son irradiation. Cependant, aucune technique d'analyses du solide n'a permis de mettre en évidence les modifications induites par ionisation : soit ces phénomènes d'ionisation n'entraînent que de faibles modifications dans le solide, soit il y a relaxation du solide et auto-guérison après irradiation. Des analyses du solide in-situ seraient nécessaires pour réellement évaluer l'impact de ces ionisations.

D'autre part, la présence d'un complexant des ions titane et zirconium entraîne une augmentation des relâchements de ces éléments en solution. Les relâchements deviennent alors congruents pour tous les éléments sauf le néodyme, pour lequel les relâchements ne sont pas affectés par la présence de l'espèce complexante. Les analyses du solide ont montré que l'altération se produisait de façon préférentielle aux joints de grains. Tous ces résultats sont en accord avec les données bibliographiques [Mc Glinn, 2004].

A propos de l'évolution de la quantité de H₂O₂ radiolytique en fonction de l'énergie déposée, l'allure des courbes obtenues ainsi que les mécanismes mis en jeu dépendent des conditions expérimentales :

- Lorsqu'il n'y a pas irradiation du solide, la radiolyse de l'eau a lieu en milieu fermé, ce qui entraîne une saturation de la teneur en H₂ radiolytique dans l'eau à partir d'une certaine durée. Cette molécule a alors un effet inhibiteur sur la formation de H₂O₂, ce qui conduit, expérimentalement, à l'observation d'un palier pour la formation de H₂O₂ ;

- Lorsqu'il y a irradiation du solide, les radicaux réducteurs produits à l'interface zirconolite/eau (électron aqueux) entraîne la consommation d'une partie du H_2O_2 formé via des réactions d'oxydoréduction, mettant également en jeu des atomes de la surface de la zirconolite tels que le titane.

Enfin, nous pouvons remarquer que l'ordre observé pour les relâchements est toujours le même, lors des expériences réalisées dans l'eau pure, à savoir Ca, Al, Nd, Ti et Zr, du plus important au plus faible. Dans le chapitre suivant, portant sur des calculs des énergies de liaison des différents éléments dans le solide, nous allons essayer de comprendre si cet ordre observé expérimentalement pour les relâchements peut être expliqué par des propriétés intrinsèques au solide zirconolite.

Chapitre VI : Energies de liaison dans la zirconolite : approche par calculs *ab-initio*

Après avoir étudié expérimentalement les effets de la radiolyse de l'eau sur la dissolution de la zirconolite, nous allons maintenant nous intéresser aux propriétés intrinsèques au solide zirconolite. Dans un premier temps, nous allons reconstruire la maille de zirconolite, puis nous allons déterminer les énergies de liaison des différents éléments dans le solide. Cette étude nous permettra d'avoir des informations complémentaires sur les mécanismes mis en jeu lors des phénomènes de lixiviation.

Les méthodes de calcul *ab-initio* permettent de déterminer l'énergie d'un système (noyaux + électrons) par la résolution de l'équation de Schrödinger en utilisant seulement comme données le numéro atomique, la configuration électronique des atomes mis en jeu, la constante de Planck et le rayon atomique de Bohr. L'obtention de cette énergie donne alors accès aux propriétés du cristal étudié (propriétés d'équilibre, structurales, électroniques, magnétiques, ...).

Notons qu'aucune donnée concernant des calculs *ab-initio* sur la zirconolite n'est répertoriée dans la littérature.

1 Généralités

1-1 Méthode de calcul

Nous avons utilisé le code VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [VASP] qui permet la résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour Density Functional Theory). Comme nous ne faisons pas appel à de nouveaux développements de cette théorie, nous considérons la DFT comme un outil connu. Un aperçu théorique est cependant présenté dans l'annexe C.

Parmi les approximations possibles (densité locale LDA ou gradients généralisés GGA), nous avons choisi d'effectuer tous nos calculs dans l'approximation GGA.

Les potentiels utilisés sont les potentiels PAW (Projected Augmented Wave [Bloch, 1994]) générés par Kresse et al. [Kresse, 1999]. Le terme d'échange-corrélation est évalué par la fonctionnelle Perdew-Wang de 1991 [Wang, 1991]. L'énergie de coupure est l'énergie la plus haute spécifiée par les potentiels qui nous intéressent, à savoir celle du potentiel utilisé pour le calcium et qui vaut 290 eV.

La zone de Brillouin a été construite avec une grille $2 \times 3 \times 2$ de Monkhorst-Pack [Monkhorst, 1976] contenant un nombre de points k suffisant pour assurer une bonne convergence du calcul d'énergie mais également le moins coûteux en temps de calcul.

1-2 Introduction du potentiel chimique

1-2-a) La notion de potentiel chimique

Au cours d'une transformation quelconque d'un système thermodynamique, la variation de son énergie interne U est équivalente à la somme de la quantité d'énergie échangée sous forme de chaleur Q et de la quantité d'énergie échangée sous forme de travail W , avec le milieu extérieur ($\Delta U = W + Q$).

D'une manière générale, le travail est induit par une pression extérieure entraînant ainsi une variation du volume ($\delta W = -P_{ext}.dV$).

La quantité d'énergie Q mise en jeu se traduit par un transfert d'énergie dont la valeur dépend de l'agitation thermique ($\delta Q = T.dS$, S étant l'entropie du système).

On définit ainsi la variation de l'énergie interne d'un système comme étant :

$$dU = TdS - PdV \quad (\text{VI-1})$$

Lors de l'étude de processus thermodynamiques, il est parfois utile d'introduire d'autres fonctions. En particulier dans le cadre de l'étude de création d'impuretés dans les solides, on travaille souvent avec l'enthalpie libre de Gibbs (G). Lors d'un processus thermodynamique, le changement d'enthalpie libre de Gibbs est donné par :

$$dG = -SdT + VdP \quad (\text{VI-2})$$

Cependant, les équations (VI-1) et (VI-2) ne suffisent pas pour décrire correctement la création de défauts dans un solide. Elles ne sont valables que lorsque la composition du système reste inchangée et que le système reste clos. En réalité, G est lié à la quantité de matière N du système, pour T et P constants. Ceci est décrit par la relation suivante :

$$dG = \left. \frac{\partial G}{\partial N} \right|_{T,P} . dN \quad (\text{VI-3})$$

Cette nouvelle fonction thermodynamique $\left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)$ se nomme le potentiel chimique μ .

Lorsque le système est composé de plusieurs espèces chimiques i , on peut écrire la relation générale (VI-4) :

$$\mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial N_i} \right|_{T,P} \quad (\text{VI-4})$$

En considérant un système pour lequel la température et le volume restent constants, on définit alors l'enthalpie libre du système comme étant :

$$\Delta G = \sum_i \mu_i . N_i = \Delta E - T\Delta S + P\Delta V \quad (\text{VI-5})$$

1-2-b) Calcul de formation de lacune dans le solide à l'aide des

potentiels chimiques

La procédure permettant le calcul de l'énergie de formation d'un défaut provoqué par l'incorporation d'une lacune dans un matériau n'est pas aisée. Le formalisme a été décrit en premier lieu par Qian et al. [Qian, 1988]. La force de ce formalisme tient en l'introduction de la notion de potentiel chimique pouvant être reliée directement à des calculs d'énergie totale réalisés en DFT.

Soit ΔG_f l'enthalpie libre de formation d'un défaut déterminée par la relation (VI-6)

$$\Delta G_f = \Delta E_f - T\Delta S_f + P\Delta V_f \quad (\text{VI-6})$$

Avec : ΔE_f , l'énergie de formation du défaut,

ΔS_f , le changement de l'entropie de vibration,

ΔV_f , le changement de volume provoqué par la formation du défaut.

Il est généralement admis que la contribution des deux derniers termes ($T\Delta S_f$ et $P\Delta V_f$) reste négligeable devant ΔE_f ([Qian, 1988], [Zhang, 1991]). Dès lors, et en première approximation, nous nous contenterons du seul terme énergétique dans la définition de l'enthalpie libre de formation.

D'après la relation (VI-5), on fait ainsi apparaître la dépendance de l'énergie de formation du défaut en fonction du potentiel chimique comme indiqué par la relation ci-dessous :

$$\Delta E_f = \sum_i \mu_i \cdot N_i \quad (\text{VI-7})$$

Intéressons-nous maintenant à l'énergie d'un défaut formé par une lacune X. Dans ce cas-là, la formation du défaut implique un ou plusieurs atomes du solide. La définition de l'énergie de formation de ce défaut vaut alors l'énergie totale de la matrice contenant l'impureté X moins la contribution du potentiel chimique de chaque espèce mise en jeu. Notons enfin qu'il faut considérer que les impuretés X se trouvent initialement dans un « réservoir chimique », et donc au potentiel chimique μ_X .

Prenons un exemple pour illustrer ces considérations. Nous allons nous intéresser à la formation d'une lacune d'un atome de calcium (notée V_{Ca}) dans la matrice zirconolite. D'après ce qui précède, l'énergie de formation est donnée par la relation :

$$\Delta E_f(V_{Ca}) = E_{tot}(zirconolite, V_{Ca}) - (N_{Ca} - 1) \cdot \mu_{Ca} - N_{Zr} \cdot \mu_{Zr} - N_{Ti} \cdot \mu_{Ti} - N_{O_2} \cdot \mu_{O_2} - n_e \varepsilon_f \quad (\text{VI-8})$$

Avec :

$E_{tot}(zirconolite, V_{Ca})$, l'énergie totale d'une maille de zirconolite contenant respectivement $(N_{Ca}-1)$ atomes de calcium, N_{Zr} atomes de zirconium, N_{Ti} atomes de titane et N_{O_2} molécules de O_2 ;

μ_{Ca} , μ_{Zr} , μ_{Ti} , respectivement les potentiels chimiques du calcium, du zirconium et du titane choisis dans l'état de référence métallique ;

μ_{O_2} , potentiel chimique de l'oxygène moléculaire ;

$n_e \varepsilon_F$, le nombre d'électrons transférés d'un réservoir chimique situé à l'énergie de Fermi ε_F (fixée à 0 au sommet de la bande de valence) vers l'impureté de manière à créer la charge souhaitée (ainsi si $n_e = 1$, la charge portée par l'impureté vaut -1). Ce terme est nul si l'impureté considérée n'est pas chargée.

D'après (VI-5) et les approximations faites en début de paragraphe, l'énergie totale de la zirconolite peut s'écrire de la façon suivante :

$$E_{tot}(zirconolite) = N_{Ca} \cdot \mu_{Ca} + N_{Zr} \cdot \mu_{Zr} + N_{Ti} \cdot \mu_{Ti} + N_{O_2} \cdot \mu_{O_2} \quad (\text{VI-9})$$

La relation (VI-8) peut se simplifier en utilisant l'équation ci-dessus (VI-9). C'est cette nouvelle relation, notée (VI-10) qui sera utilisée par la suite.

$$\Delta E_f(V_{Ca}) = E_{tot}(zirconolite, V_{Ca}) + \mu_{Ca} - E_{tot}(zirconolite) - n_e \varepsilon_f \quad (\text{VI-10})$$

Elle pourra être généralisée à tout type de lacune, notée V_X , de la façon suivante :

$$\Delta E_f(V_X) = E_{tot}(zirconolite, V_X) + \mu_X - E_{tot}(zirconolite) - n_e \varepsilon_f \quad (\text{VI-11})$$

2 Construction de la maille de zirconolite

La céramique étudiée expérimentalement est une zirconolite synthétique frittée, comportant des grains de structure monoclinique 2M (voir chap II). Dans le cadre de ces calculs, nous avons considéré, dans un premier temps, un monocristal de formule brute $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$, ayant la géométrie 2M. Nous nous sommes ensuite intéressés à la construction d'une zirconolite de même structure, mais dopée au néodyme et à l'aluminium.

2-1 Maille simple de zirconolite : construction et propriétés

2-1-a) Construction à partir des données cristallographiques

2-1-a-i) Energie totale du cristal

Les vecteurs de base de cette structure ainsi que les coordonnées de chaque atome ont été calculés par le logiciel Powder Cell [Powder Cell]. Il est nécessaire de considérer une super cellule de huit molécules de zirconolite – soit 88 atomes – pour générer toutes les positions des différents atomes dans le cristal. L'utilisation de cette super cellule va ensuite nous permettre de considérer la notion de création de défauts dans le solide. Nous appellerons ce système la maille.

Notons que dans cette maille, les atomes de titane sont positionnés de trois manières différentes (i.e. dans trois environnements différents), notées positions 1, 2 et 3 par la suite. Par contre, les atomes de calcium et de zirconium ne présentent chacun qu'un seul type d'environnement. Les atomes de calcium présentent une coordinance de 8 avec l'oxygène, les atomes de zirconium une coordinance de 7, et les atomes de titane une coordinance de 5 et 6 selon qu'ils occupent la position 2 ou les positions 1 et 3 respectivement [Fillet, 2004].

L'énergie obtenue pour ce cristal vaut -767,16 eV. Un calcul avec relaxation des positions des atomes permet d'obtenir une énergie totale de la maille de - 769,67 eV. La relaxation des positions de 88 atomes a entraîné un gain de 2,5 eV. La Figure VI-1 présente la maille de zirconolite avant et après relaxation. Sur cette figure, on peut voir que la relaxation de la maille de zirconolite entraîne un déplacement des atomes de titane et des atomes d'oxygène voisins (écart quadratique moyen de 0,1 Å pour chaque type d'atome). Les positions des atomes de calcium et de zirconium, quant à elles, ont été très peu modifiées lors de la relaxation : l'écart quadratique moyen calculé à partir des coordonnées avant et après relaxation est de 0,02 Å et 0,03 Å respectivement.

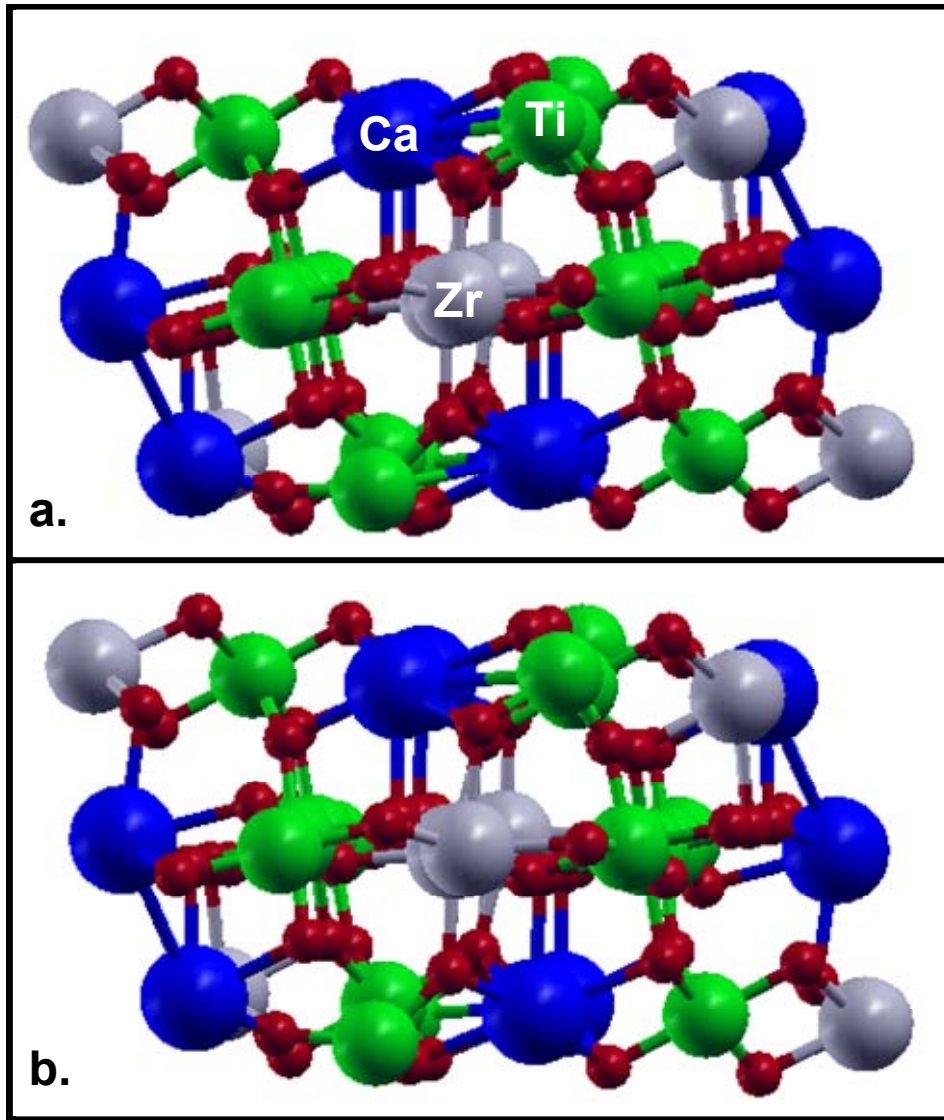
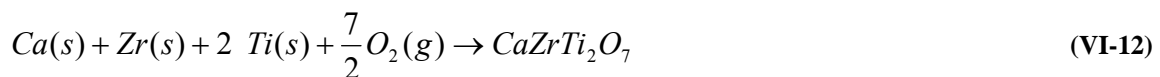


Figure VI-1 : Modélisation moléculaire de la maille de zirconolite avant (figure a) et après relaxation (figure b), obtenu à l'aide du logiciel Xcrysden. Le calcium est représenté en bleu, le titane en vert, le zirconium en gris et l'oxygène en rouge.

2-1-a-ii) Enthalpie de formation de la zirconolite

La réaction de formation de la zirconolite considérée peut être la suivante :



L'enthalpie de formation de la zirconolite peut alors être calculée en appliquant la relation (VI-5) en négligeant le terme $T\Delta S$. En effet, lorsque nous considérons des phases solides, la variation d'entropie est très faible. On obtient alors, pour une molécule de zirconolite :

$$\Delta_f H(zirconolite) = \mu_{zirconolite} - \mu_{Ca}(s) - \mu_{Zr}(s) - 2 \mu_{Ti}(s) - \frac{7}{2} \mu_{O_2}(g) \quad (VI-13)$$

Avec :

- $\mu_{\text{zirconolite}} = E_{\text{tot}}(\text{zirconolite})/8 = -96,21 \text{ eV}$;
- $\mu_{\text{Ca}}(s)$, $\mu_{\text{Ti}}(s)$ et $\mu_{\text{Zr}}(s)$, les valeurs des potentiels chimiques pour le calcium, titane et zirconium métal, calculées par VASP, en utilisant les données cristallographiques pour construire les mailles [Powder Cell]. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau VI-1 ;
- $\mu_{\text{O}_2}(g)$, le potentiel chimique de l'oxygène moléculaire (i.e. O_2 gaz). Le calcul DFT a permis d'obtenir une valeur de $-8,54 \text{ eV}$ à 0 K. Un facteur correctif a ensuite été rajouté de façon à tenir compte la composante entropique et de la température (modèle du gaz parfait) [Reuter, 2001]. On a ainsi obtenu, pour une pression de 1 atm :

$$\mu_{\text{O}_2}(300 \text{ K}) = \mu_{\text{O}_2}(0 \text{ K}) - 2 \times 0,27 = -9,05 \text{ eV}.$$

grandeur	maille	valeurs théoriques (eV)	
		sans relaxation	après relaxation
$\mu_{\text{Ca}}(s)$	cubique	-1,92	
$\mu_{\text{Ti}}(s)$	hexagonale	-7,78	
$\mu_{\text{Zr}}(s)$	hexagonale	-8,02	-8,243

Tableau VI-1 : Valeurs de potentiels chimiques obtenues par calculs DFT pour les mailles métal du calcium, du titane et du zirconium.

Après calcul, selon l'équation (VI-13), on trouve une enthalpie de formation de la zirconolite de $-38,80 \text{ eV}$, ce qui correspond à $-3\,737,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Expérimentalement, la valeur déterminée par R. Putnam et *al.* [Putnam, 1999] vaut $-(3\,713,7 \pm 4,5) \text{ kJ.mol}^{-1}$: le calcul VASP donne donc une valeur qui concorde avec celle de l'expérience, à 24 kJ.mol^{-1} près, c'est-à-dire à $(0,64 \pm 0,12) \%$ près.

2-1-b) La zirconolite : un assemblage d'oxydes simples

Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, il existe plusieurs voies de synthèse de la zirconolite-2M. Une des voies de synthèses (II-1-2-a-i)) consiste à mélanger des oxydes sous air. Les oxydes simples mélangés sont des poudres de CaO , de ZrO_2 et de TiO_2 . On peut donc envisager la zirconolite comme un assemblage de ces oxydes simples précurseurs.

2-1-b-i) Construction des oxydes simples

Les oxydes simples considérés sont CaO (cubique faces centrées), ZrO_2 quadratique et TiO_2 quadratique (maille rutile). Ces oxydes ont été construits à partir des données cristallographiques [Powder Cell]. Les potentiels choisis sont les mêmes que ceux de la zirconolite, en imposant l'énergie de coupure la plus élevée, qui est celle du calcium.

De façon à comparer les valeurs obtenues par calcul DFT à des données de la littérature, nous avons calculé, pour chaque oxyde, son enthalpie de formation et l'avons comparée aux données expérimentales, déterminées à température ambiante. Pour cela, il a été nécessaire de considérer les potentiels chimiques des métaux Ca, Ti et Zr, ainsi que celui de l'oxygène moléculaire. Les données correspondant à ces espèces, obtenues par VASP ont été détaillées précédemment dans le paragraphe 2-1-a-ii) .

D'après la relation IV-5, en négligeant uniquement le terme entropique $T\Delta S$ pour les solides, l'enthalpie de formation d'un oxyde se calcule de la façon suivante :

$$\Delta H_f(M_n O_x) = \mu_{M_n O_x} - n \times \mu_M - \frac{x}{2} \times \mu_{O_2} \quad (\text{VI-14})$$

Les résultats obtenus par le calcul pour les potentiels chimiques ainsi que les enthalpies de formation des oxydes sont présentés dans le Tableau VI-2. Les enthalpies calculées sont comparées aux données expérimentales [Handbook, 2006]. La concordance des résultats entre théorie et expérience est vérifiée : elle est inférieure à 3 %.

grandeur	maille	distance métal- oxygène	valeurs théoriques (eV)		valeurs expérimentales (eV)	écart théorie - expérience
			sans relaxation	après relaxation		
$\mu_{\text{CaO(s)}}$	cubique face centrée	2,40 Å	-12,94			
$\Delta H_f(\text{CaO s})$			-6,5		-6,59	1,40%
$\mu_{\text{TiO}_2(\text{s})}$	quadratique	1,95 Å	-26,88	-26,88		
$\Delta H_f(\text{TiO}_2 \text{ s})$			-10,04		-9,8	2,50%
$\mu_{\text{ZrO}_2(\text{s})}$	quadratique	2,21 Å	-28,37			
$\Delta H_f(\text{ZrO}_2 \text{ s})$			-11,29	-11,07	-11,41	1 à 3 %

Tableau VI-2 : Potentiels de chimiques et d'enthalpies de formations obtenus par calculs DFT pour les mailles oxyde de calcium, de titane et de zirconium. Les enthalpies de formation ainsi calculées sont comparées aux valeurs expérimentales [Handbook, 2006].

2-1-b-ii) Zirconolite ainsi obtenue

Il s'agit maintenant d'assembler les mailles oxydes calculées dans le paragraphe précédent de façon à construire la zirconolite. Nous allons considérer la même maille de zirconolite que précédemment, c'est à dire 88 atomes. L'énergie totale de cette maille se calcule de la façon suivante :

$$E_{\text{tot}}'(\text{zirconolite}) = 8\mu_{\text{CaO(s)}} + 8\mu_{\text{ZrO}_2(\text{s})} + 16\mu_{\text{TiO}_2(\text{s})} \quad (\text{VI-15})$$

En prenant les valeurs des potentiels chimiques des oxydes obtenues après relaxation des positions des atomes, on obtient :

$$E_{\text{tot}}'(\text{zirconolite}) = 760,54 \text{ eV}$$

L'écart entre cette valeur et la valeur obtenue par construction directe de la maille de zirconolite correspond à l'enthalpie de formation du solide zirconolite à partir de ses oxydes, notée $\Delta H_f(\text{zirconolite})'$. La valeur calculée vaut - 9,13 eV, soit - 109,9 kJ.mol⁻¹. Cette valeur est faible, ce qui indique que la zirconolite peut être effectivement vue comme un assemblage d'oxydes.

Expérimentalement, R. Putnam *et al.* ont montré que l'enthalpie de formation de la zirconolite à partir de ses oxydes vaut - (88,79 ± 4,00) kJ.mol⁻¹ à température ambiante [Putnam, 1999]. L'écart entre la valeur expérimentale et la valeur calculée par VASP est de 20 kJ.mol⁻¹. Cet écart est du même ordre de grandeur que l'écart observé dans le paragraphe précédent en construisant la zirconolite à partir de ces éléments constitutifs.

2-1-c) La zirconolite : matériau semi-conducteur ?

La valeur du gap énergétique entre bande de valence et bande de conduction est obtenue en calculant la densité d'états électroniques (DOS en anglais) du cristal. Il est ensuite possible de visualiser les différentes bandes électroniques obtenues pour déterminer l'écart entre la bande de valence et la bande de conduction. Nous rappelons que l'énergie de Fermi détermine le remplissage des bandes.

La Figure VI-2 représente la densité d'état totale en fonction de l'énergie pour les bandes proches de l'énergie de Fermi, avant et après relaxation de la position des atomes.

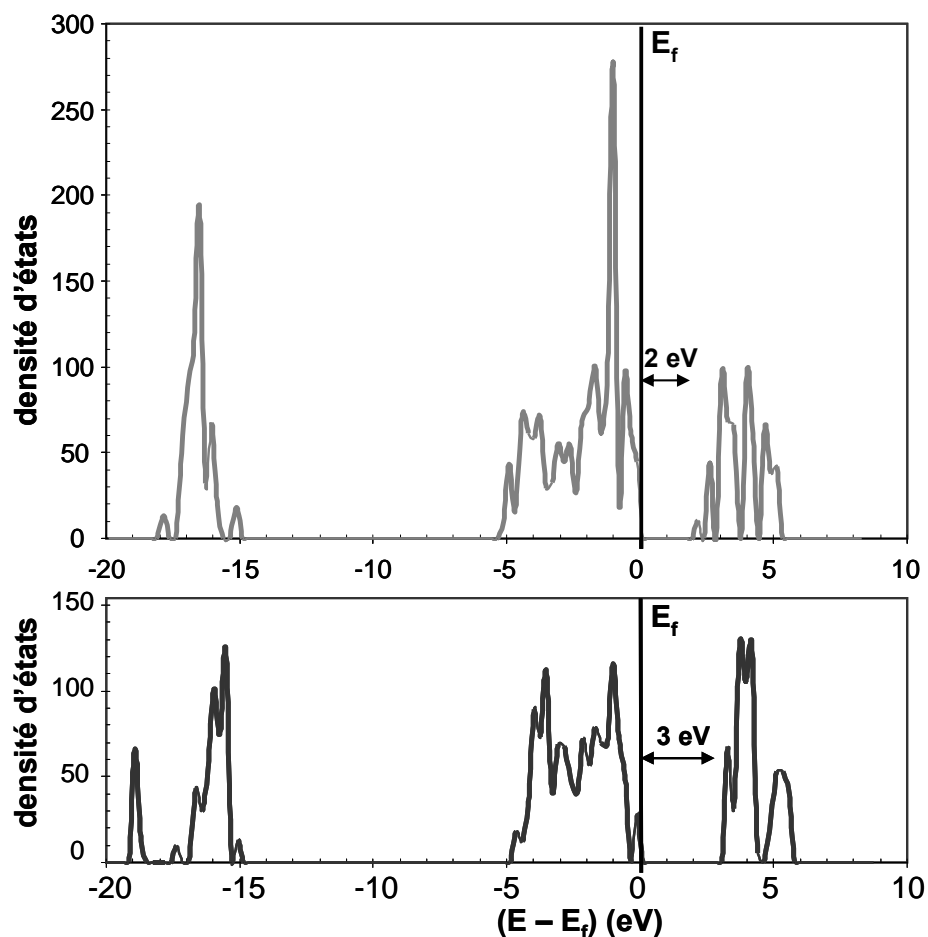


Figure VI-2 : Densités d'états totales (DOS) en fonction de l'énergie pour la zirconolite non relaxée (en gris) et la zirconolite relaxée (en noir). L'énergie de Fermi a été ramenée à zéro.

Premièrement, sur cette figure, nous pouvons voir que la bande de valence est totalement remplie (fin de la bande située au zéro de l'énergie de Fermi) et qu'il y a un gap de quelques eV entre cette bande de valence et la bande de conduction. Ceci indique que la zirconolite est un semi-conducteur.

Deuxièmement, nous remarquons que la relaxation des positions des atomes a entraîné un élargissement du gap : en effet, il y a eu stabilisation des orbitales occupées et déstabilisation des orbitales vacantes. De ce fait, la valeur du gap passe de 2 eV avant relaxation à 3 eV après relaxation.

L'étude des densités d'états locales (LDOS) a permis de vérifier le rôle de chaque orbitale sur l'état de charge total. Elle a été réalisée en projetant les densités d'états sur des orbitales spécifiques. Le résultat obtenu est présenté sur la Figure VI-3.

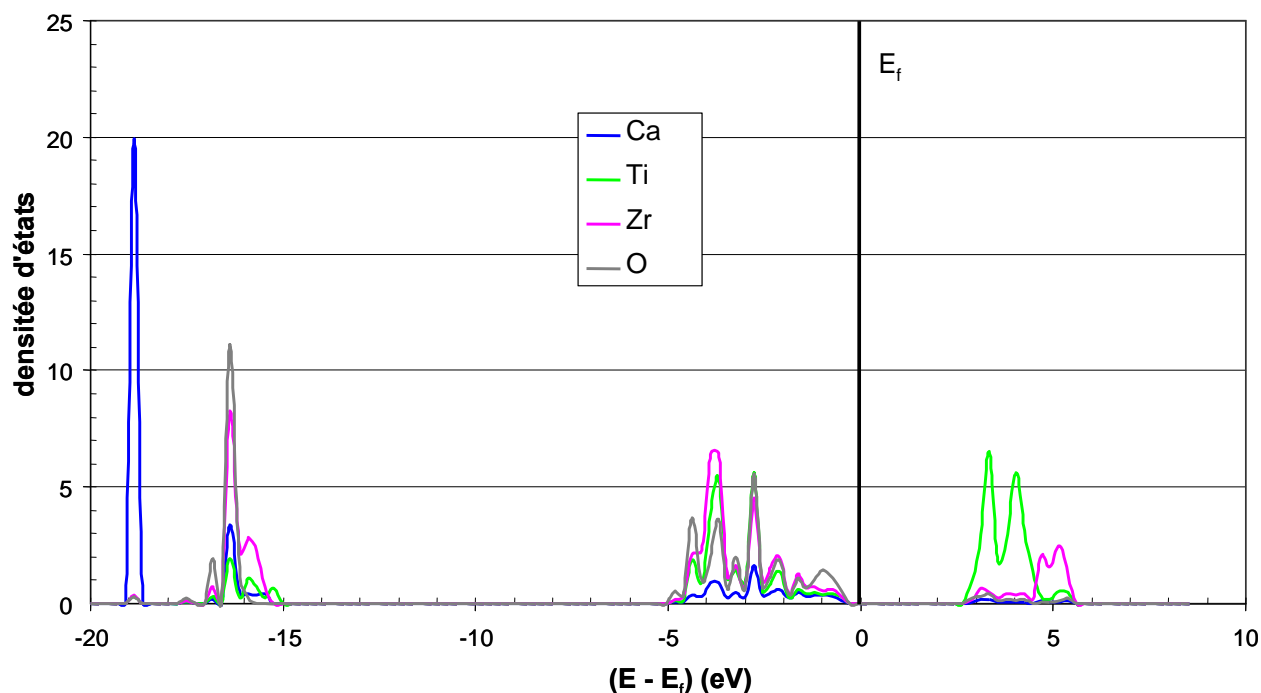


Figure VI-3 : Densité d'état projetée sur chaque atome, en fonction de l'énergie (avec l'énergie de Fermi ramenée à zéro) pour la matrice relaxée.

Sur cette figure, on peut voir les contributions majeures du titane et du zirconium dans la bande de valence. Notons que la première contribution dans la bande de valence provient du titane. La contribution du zirconium apparaît sur des niveaux plus éloignés. L'augmentation du gap après relaxation provient donc de la déstabilisation des orbitales vacantes du titane.

Enfin, la valeur de 3 eV trouvée pour le gap est en accord avec les propriétés semi-conductrices observées pour la zirconolite, bien qu'aucune valeur expérimentale n'ait été déterminée. Cependant, cette valeur calculée est de l'ordre de grandeur des valeurs du gap pour la perovskite CaTiO_3 , qui vont de 3 à 3,5 eV, ce matériau étant de par sa formule et ses propriétés, proche de la zirconolite [Robertson, 1996].

2-2 Construction d'une zirconolite dopée au néodyme

Cette maille de zirconolite dopée a été construite à partir de la maille simple, décrite dans le paragraphe 2-1. Dans le matériau dopé, un calcium a été substitué par un néodyme, et un titane a été substitué par un aluminium. La formule brute de ce matériau dopé est donc $\text{Ca}_{0,875}\text{Nd}_{0,125}\text{ZrTi}_{1,875}\text{Al}_{0,125}\text{O}_7$. Elle est proche de celle de la zirconolite étudiée expérimentalement, qui est $\text{Ca}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{ZrTi}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_7$.

Le choix des positions des atomes de néodyme et d'aluminium s'est effectué de la manière suivante : le néodyme a été positionné à la place du premier calcium. L'aluminium a été positionné tour à tour à la place d'un des seize atomes de titane. La position la plus stable trouvée pour l'aluminium est la position numéro 9 du titane. La matrice ainsi obtenue a été relaxée. On obtient comme énergie, $E_{\text{tot}}(\text{zirconolite dopée})$, qui vaut -768,96 eV. La Figure VI-4 présente la maille de zirconolite dopée ainsi obtenue. Sur cette figure, on peut voir que l'atome de néodyme et l'atome d'aluminium sont proches : ils sont situés à une distance de 3,38 Å l'un de l'autre.

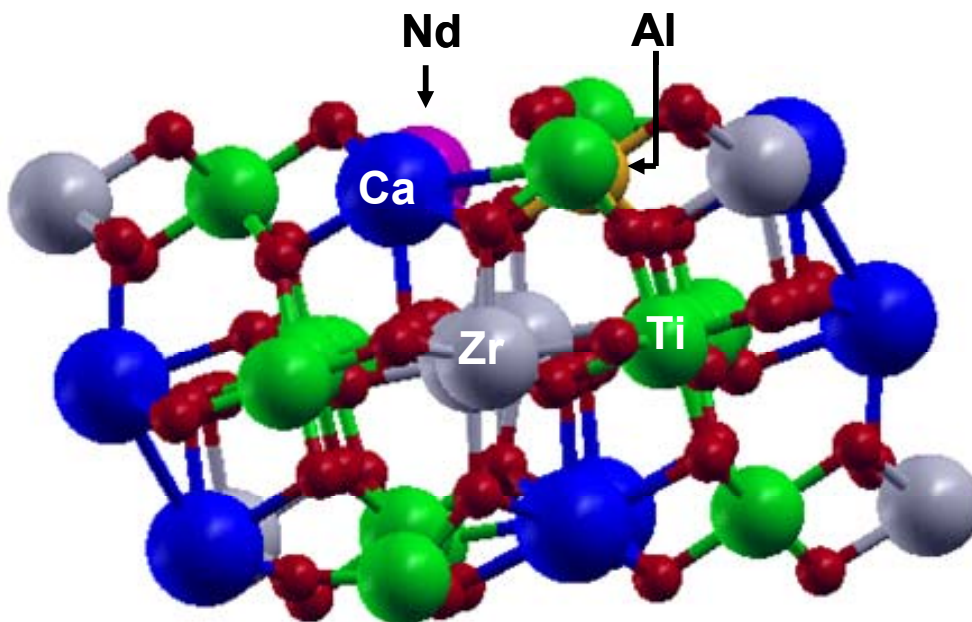
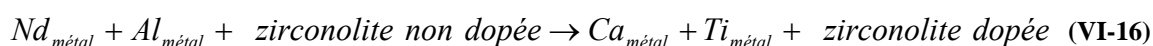


Figure VI-4 : Maille de zirconolite dopée obtenue par le calcul DFT et reconstruite à l'aide du logiciel Xcrysden, avec Nd en rose, Al en orange, Ca en bleu, Ti en vert, Zr en gris et O en rouge.

Pour comparer la stabilité de cette matrice dopée à celle de la matrice non dopée étudiée précédemment, on peut envisager la réaction suivante :



L'enthalpie de cette réaction s'écrit donc :

$$\Delta H = E_{\text{tot}}(\text{zirconolite dopée}) + \mu_{\text{Ca métal}} + \mu_{\text{Ti métal}} - E_{\text{tot}}(\text{zirconolite non dopée}) - \mu_{\text{Nd métal}} - \mu_{\text{Al métal}}$$

Les valeurs des potentiels chimiques calculées par VASP pour les mailles métal de l'aluminium et du néodyme sont données dans le Tableau VI-3.

grandeur	maille	valeurs théoriques (eV)	
		sans relaxation	après relaxation
$\mu\text{Al(s)}$	cubique	-3,7	
$\mu\text{Nd(s)}$	hexagonale	-3,46	

Tableau VI-3 : Valeurs de potentiels chimiques obtenues par calculs DFT pour les mailles métal de l'aluminium et du néodyme.

A partir de ces données, on peut calculer l'enthalpie de la réaction (VI-16). On obtient une enthalpie de formation de cette zirconolite dopée négative qui vaut - 1,903 eV. Ceci indique que sa formation est très légèrement favorisée par rapport à celle d'une zirconolite non dopée. Les résultats du calculs sont donc cohérents avec le fait que la synthèse de la zirconolite dopée s'effectue de la même façon que celle de la zirconolite simple.

3 Création de défauts dans la zirconolite

Le but de cette étude est de quantifier les énergies de liaisons des différents types d'atomes dans la zirconolite. Pour cela, des défauts ont été créés dans la matrice à partir des différentes espèces (calcium, titane, zirconium ...). Leurs énergies de formation ont ensuite été comparées entre elles. Ces énergies de formation d'un défaut X correspondent à l'énergie de liaison de cette entité X avec le reste de la matrice.

3-1 Nature des défauts envisagés

Différents types de défauts peuvent être envisagés :

- premièrement, il vient à l'esprit d'enlever un atome neutre ;
- puis, en considérant la projection de la densité électronique dans le solide, on s'aperçoit que celle-ci est faible entre les atomes (voir Figure VI-5), ce qui indique que les liaisons dans le solide sont plutôt de nature ionique. De ce fait, il est réaliste de considérer que les atomes métalliques sont dans leur degré d'oxydation le plus élevé, à savoir, +II pour le calcium et +IV pour le titane et le zirconium. Deux possibilités de types défauts peuvent alors être envisagées :
 - un défaut ionique, i.e. de type « atome chargé » ;
 - un défaut de type oxyde.

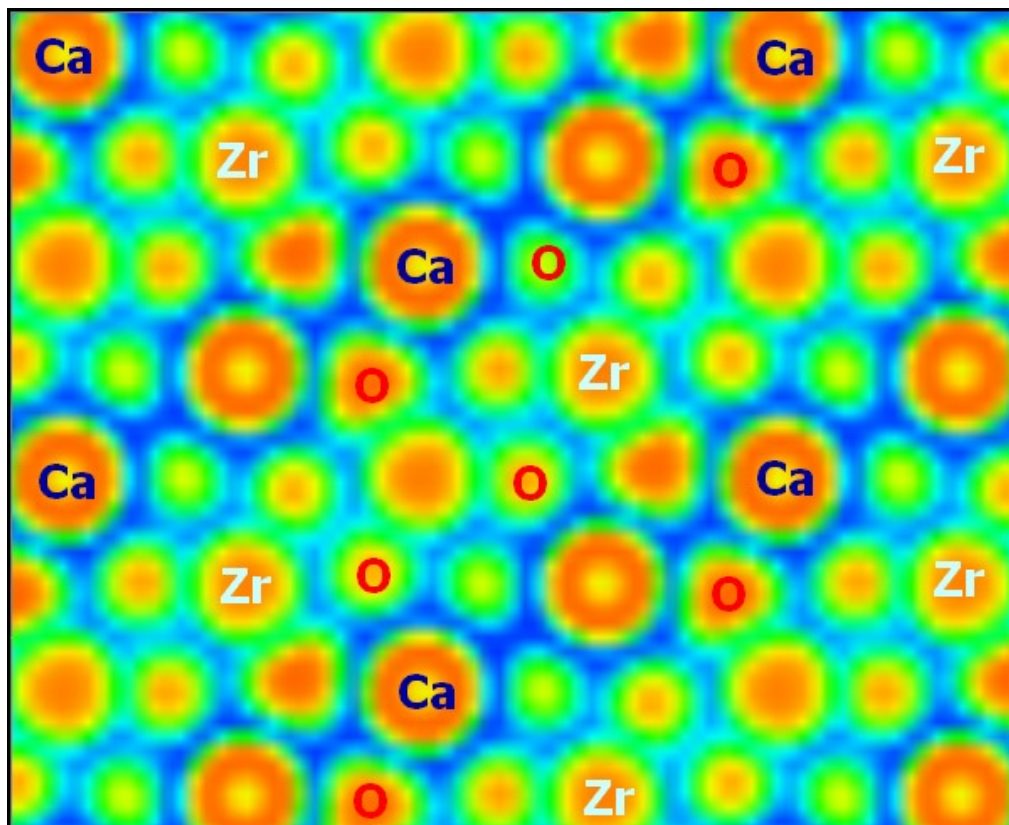


Figure VI-5 : Evolution de la densité électronique dans la zirconolite (maille simple). Du rouge au vert, on va des plus fortes aux plus faibles densités électroniques.

3-2 Défauts atomiques non chargés

3-2-a) Dans le cas de la zirconolite simple

Dans ce cas de figure, les défauts sont créés en enlevant un atome métallique de la maille (Ca, Ti ou Zr). Le solide ainsi obtenu est ensuite relaxé et l'énergie de la maille lacunaire est alors calculée. Les valeurs obtenues pour les différents atomes et les différentes positions des atomes de titane sont répertoriées dans le Tableau VI-4.

matrice lacunaire		énergie totale (eV)	distances métal-oxygène (Å)
$E_{\text{tot}}(\text{zirconolite}, V_{\text{Ca}})$		-758,1	2,33
$E_{\text{tot}}(\text{zirconolite}, V_{\text{Zr}})$		-744,56	2,08
$E_{\text{tot}}(\text{zirconolite}, V_{\text{Ti}})$	position 1	-748,3	1,86
	position 2	-747,26	1,8
	position 3	-748,22	1,88

Tableau VI-4 : Energie totale calculée pour les matrices lacunaires, avec lacune atomique. Les distances entre les atomes enlevés (Ca, Ti et Zr) et leur plus proches voisins sont également précisées.

Le calcul de l'énergie de la création du défaut implique de faire un choix concernant les potentiels chimiques des différents atomes pris seuls. Deux approches ont été abordées :

- soit on considère comme état de référence l'état métal, les valeurs étant répertoriées dans le Tableau VI-1,
- soit on prend l'état gazeux comme référence [Toulhoat, 2003]. Dans ce dernier cas, les valeurs des potentiels chimiques obtenues sont présentées dans le Tableau VI-5.

grandeur	valeurs théoriques (eV)
$\mu\text{Ca(g)}$	-0,02
$\mu\text{Ti(g)}$	-1,13
$\mu\text{Zr(g)}$	-1,33

Tableau VI-5 : Valeurs de potentiels chimiques obtenues par calculs VASP pour le calcium, le titane et le zirconium gazeux.

L'énergie de création du défaut se calcule en utilisant la relation VI-11, avec X qui vaut successivement Ca, Zr et Ti. Les résultats obtenus pour les différents atomes (et leurs positions respectives) sont présentés dans le Tableau VI-6.

matrice lacunaire		référence métal	référence gaz
$\Delta E_f(V_{\text{Ca}})$		9,65 eV	11,55 eV
$\Delta E_f(V_{\text{Zr}})$		16,87 eV	23,78 eV
$\Delta E_f(V_{\text{Ti}})$	position 1	13,59 eV	20,24 eV
	position 2	14,63 eV	21,28 eV
	position 3	13,67 eV	20,32 eV

Tableau VI-6 : Calcul des énergies de formation des défauts atomiques pour Ca, Zr et les différentes positions de Ti.

D'après les résultats présentés ci-dessus, on voit que selon la position du titane considérée, l'énergie nécessaire pour créer le défaut est différente. Plus l'énergie de création du défaut est faible, plus ce défaut peut se créer facilement. Il est donc plus facile de créer un défaut de titane dans les positions 1 et 3 que dans la position 2. L'atome de titane dans la position 2 est plus lié à la matrice que dans les positions 1 et 3 : en effet, la distance titane-oxygène est plus courte dans le cas de la position 2 que des positions 1 et 3 (voir Tableau VI-5).

On constate également que différents choix du potentiel de référence entraînent des différences dans les valeurs des énergies de création de défauts calculés. Cependant, l'ordre dans les énergies de création de défauts est le même quel que soit le potentiel de référence considéré. En effet, on a :

$$\Delta E_f(V_{\text{Ca}}) < \Delta E_f(V_{\text{Ti}}) < \Delta E_f(V_{\text{Zr}})$$

Par ordre, il est donc plus facile de faire sortir un calcium, qu'un titane puis qu'un zirconium de la matrice, d'un point de vue des énergies de liaison intrinsèques à la zirconolite.

Il est intéressant de noter que l'ordre obtenu dans ce cas-là par le calcul corrobore ce qui est observé en solution, à savoir des relâchements très faibles pour le zirconium, important pour le calcium et intermédiaire pour le titane.

3-2-b) Dans le cas de la zirconolite dopée au néodyme

Dans cette partie, les défauts atomiques ont été créés de la même façon que dans le cas de la matrice simple. Pour les atomes pris seuls, l'état métal a été choisi comme état de référence, les valeurs des potentiels chimiques étant présentées dans Tableau VI-3. Les résultats obtenus à partir des calculs DFT sont présentés dans le Tableau VI-7.

matrice lacunaire		$E_{\text{tot}}(\text{zirconolite dopée}, V_{\text{atomique}})$ (eV)	$\Delta E_f(V_{\text{atomique}})$ (eV)
défaut de Ca		-757,31	9,73
défaut de Al		-752,31	12,95
défaut de Nd		-751,44	14,06
défaut de Ti	position 1	-746,17	15,01
	position 2	-746,67	14,51
défaut de Zr		-743,95	16,8

Tableau VI-7 : Valeurs d'énergies totales et d'énergies de formation de défauts obtenues par calculs DFT pour la création de défauts atomiques dans la maille de zirconolite dopée.

A partir des résultats décrits dans ce tableau, on peut voir que les valeurs calculées pour les défauts de Ca, Zr et Ti correspondent aux valeurs précédemment trouvées dans le cas de la matrice non dopée (voir Tableau VI-6).

D'autre part, l'ordre des énergies de création de ces défauts est le suivant :

$$\Delta E_f(V_{Ca}) < \Delta E_f(V_{Al}) < \Delta E_f(V_{Nd}) < \Delta E_f(V_{Ti}) < \Delta E_f(V_{Zr})$$

Or, nous avons vu que plus l'énergie requise pour créer un défaut est faible, moins l'atome est lié à la matrice, et plus il peut sortir facilement du cristal. L'ordre obtenu dans l'inégalité ci-dessus correspond exactement à l'évolution des relâchements élémentaires observés lors de la lixiviation de la zirconolite en condition radiolytique (voir la figure V-9 du chapitre V).

3-3 Défauts ioniques (i.e. de type atome chargé)

Ce type de défaut est créé en enlevant un atome et en modifiant le nombre d'électrons de la matrice simple : on attribue à la matrice lacunaire deux ou quatre électrons supplémentaires, selon le degré d'oxydation de l'atome enlevé (+II pour le calcium et +IV pour le zirconium et le titane).

La relation utilisée pour calculer l'énergie de formation du défaut est adaptée de la relation VI-11. Par exemple, dans le cas d'une lacune de Ca^{2+} , elle s'écrit :

$$\Delta E_f(V_{\text{Ca}^{2+}}) = E_{\text{tot}}(\text{zirconolite}, V_{\text{Ca}^{2+}}) + \mu_{\text{Ca}} - E_{\text{tot}}(\text{zirconolite}) - (-2) \times \varepsilon_f \quad (\text{VI-17})$$

avec ε_f , l'énergie de Fermi de la zirconolite relaxée, qui vaut 2,51 eV.

En ce qui concerne le potentiel de référence μ_X , avec X qui peut être Ca, Zr ou Ti, nous avons choisi de considérer celui du métal. La prise en compte de la charge pour ce potentiel provient du terme $n_e \varepsilon_f$.

Les résultats obtenus par calcul DFT pour ce type de défauts sont présentés dans le Tableau VI-8.

matrice lacunaire		énergie totale de la matrice lacunaire (eV)	référence métal (eV)	$n_e \varepsilon_f$ (eV)	énergie de formation du défaut chargé (eV)
Calcium		-753,62	-1,92	-5,02	19,15
Zirconium		-735,49	-8,24	-10,04	35,98
Titane	position 1	-736,78	-7,78	-10,04	35,15
	position 2	-737,8		-10,04	34,13
	position 3	-736,43		-10,04	35,5

Tableau VI-8 : Résultats obtenus par VASP pour le calcul de l'énergie totale de matrices lacunaires, avec lacunes de type ionique, et pour le potentiel chimique de référence de type « gaz chargé ». Obtention de l'énergie du création du défaut ionique.

D'après les résultats présentés ci-dessus, nous pouvons voir que :

$$\Delta E_f(V_{\text{Ca}^{2+}}) \ll \Delta E_f(V_{\text{Ti}^{4+}}) < \Delta E_f(V_{\text{Zr}^{4+}})$$

Cet ordre est le même que celui qui a été obtenu en considérant la formation de défauts atomiques (non chargés). Il est en accord avec ce qui est observé expérimentalement en solution, après lixiviation de la zirconolite.

Notons enfin que la considération pour le potentiel de référence de μ_X corrigé de $n_e \varepsilon_f$ est une approximation : cela nous permet d'obtenir un ordre de grandeur de l'énergie nécessaire pour former ce type de défauts. De façon plus rigoureuse, nous aurions dû considérer comme potentiel de référence celui de l'ion hydraté. Cependant, le calcul de ce type de potentiel par VASP est complexe et n'a pas pu être abordé ici.

3-4 Défauts de type oxyde

Il s'agit de créer un défaut d'oxyde en enlevant un oxyde de la maille de zirconolite (de 88 atomes). Pour cela, on part de la maille de zirconolite non relaxée et on choisit d'enlever un métal avec son (ou ses) plus proche(s) voisin(s) oxygène. On calcule alors l'énergie de la maille lacunaire ainsi créée, après relaxation de la position des atomes. Ce type de calcul a été uniquement réalisé sur la maille simple de zirconolite.

La relation utilisée pour calculer l'énergie de formation du défaut est la relation VI-11 avec X qui vaut successivement CaO, ZrO₂ et TiO₂.

La référence choisie pour le défaut est son état oxyde solide, dont les caractéristiques pour les différents oxydes ont été calculées dans le paragraphe 2-1-b-i).

Les résultats du calcul de la création d'une lacune de type oxyde sont présentés dans le Tableau VI-9.

matrice lacunaire		distances métal-oxygène (Å)	$E_{\text{tot}}(\text{zirconolite}, V_{\text{oxyde}})$ (eV)	$\Delta E_f(V_{\text{oxyde}})$ (eV)
défaut de CaO		2,33	-753,4	3,32
défaut de TiO ₂	position 1	1,86 et 1,94	-740	2,79
	position 2	1,80 et 1,85	-740,02	2,77
	position 3	1,88 et 1,92	-739,62	3,17
défaut de ZrO ₂		2,08 et 2,12	-737,6	3,7

Tableau VI-9 : Résultats obtenus par VASP pour le calcul de l'énergie totale pour les matrices lacunaires, avec lacune de type oxyde. Les distances métal – oxygène sont rappelées. Obtention de l'énergie de formation du défaut de type oxyde.

D'après les résultats obtenus pour ce type de défauts, on peut faire deux remarques :

- Premièrement, les valeurs nécessaires pour créer ces défauts d'oxydes sont faibles et très proches les unes des autres. Ceci indique que la formation de ce type de défauts ne déstabilise pas beaucoup la matrice ;
- Deuxièmement, l'ordre observé est le suivant :
 $\Delta E_f(V_{\text{TiO}_2}) < \Delta E_f(V_{\text{CaO}}) < \Delta E_f(V_{\text{ZrO}_2})$

Les différences observées entre les lacunes d'oxydes de titane d'une part et celles de calcium ou de zirconium d'autre part peuvent s'expliquer de la manière suivante : dans le cas du titane, les distances entre l'atome de titane et les deux atomes d'oxygène sont plus courtes que dans les cas des oxydes de zirconium et de calcium (voir Tableau VI-9). Elles sont même bien plus courtes que dans le cas des oxydes simples (voir Tableau VI-2). Une molécule de type oxyde serait donc déjà « préformée » au sein de la matrice et de ce fait, son départ n'entraînerait pas une trop grande déstabilisation de celle-ci, d'où une énergie de création du défaut plus faible.

Dans ce cas-là, le calcul n'est plus en accord avec les relâchements observés en solution : on voit qu'il ne suffit plus de considérer des propriétés intrinsèques à la matrice pour interpréter les résultats obtenus en solution. Il faut également tenir compte des énergies de solvations des différentes espèces, ainsi que de leur solubilité.

4 Bilan de cette étude

Au cours de ce chapitre, nous avons construit le solide zirconolite de formule $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ et observé une bonne concordance entre l'enthalpie de formation calculée par DFT et les données expérimentales de la littérature. Nous avons également mis en évidence les propriétés semi-conductrices de ce matériau en considérant la densité d'état électronique. Nous avons trouvé un gap de 3 eV entre la bande de valence et la bande de conduction. Cependant, aucune valeur expérimentale n'est donnée à ce jour pour la zirconolite. Nous avons tout de même pu constater que cette valeur de gap est de l'ordre de grandeur du gap de la perovskite (CaTiO_3), matrice proche de la zirconolite.

Nous avons ensuite construit une zirconolite dopée au néodyme de formule brute $\text{Ca}_{0,875}\text{Nd}_{0,125}\text{ZrTi}_{1,875}\text{Al}_{0,125}\text{O}_7$. L'enthalpie calculée pour la réaction considérant le passage de la maille non dopée à la maille dopée est très faible, ce qui indique que la zirconolite dopée peut être facilement synthétisée en utilisant le même protocole que pour le solide non dopé.

Au niveau de la création de défauts dans la maille de zirconolite, trois types de lacunes ont été considérées :

- des défauts atomiques ;
- des défauts de type ionique (i.e. atomes chargés) ;
- des défauts de type oxyde.

L'avantage des deux derniers types de défauts est la prise en compte de l'état oxydé du métal dans la maille.

Les résultats des calculs de formation de défauts atomiques et ioniques ont montré que l'ordre observé pour les relâchements élémentaires en solution lors des expériences de lixiviation peut être relié à l'énergie de liaison de ces différentes espèces dans le solide, à savoir :

- $\Delta E_f(V_{Ca}) < \Delta E_f(V_{Ti}) < \Delta E_f(V_{Zr})$ dans le cas de la matrice simple (défauts atomiques et ioniques) ;
- $\Delta E_f(V_{Ca}) < \Delta E_f(V_{Al}) < \Delta E_f(V_{Nd}) < \Delta E_f(V_{Ti}) < \Delta E_f(V_{Zr})$ dans le cas des défauts atomiques pour la matrice dopée au néodyme ;

Cependant, il ne faut pas oublier que ces calculs tiennent uniquement compte des propriétés intrinsèques au solide zirconolite, et ne prennent pas en compte le passage des espèces en solution, c'est-à-dire l'énergie de solvatation ainsi que les solubilités des différents hydroxydes. D'ailleurs les résultats nuancés obtenus dans le cas des défauts de type oxyde montre l'importance de ces grandeurs liées au comportement des diverses espèces en solution.

De façon à mieux comprendre le passage en solution des différentes espèces, il serait intéressant d'étudier par calcul *ab initio* le comportement des différents atomes présents sur une surface de zirconolite au contact avec des molécules d'eau.

Conclusion générale

Ce travail de thèse a permis d'étudier les mécanismes d'altération de la zirconolite en condition radiolytique. En effet, en condition de stockage, après une période de plusieurs milliers d'années, l'eau interstitielle contenue dans les porosités de la roche naturelle arrivera au contact du colis de déchets et pourra l'altérer. De plus, cette eau sera radiolysée par les particules alphas émises lors de la désintégration des radionucléides stockés. Beaucoup d'études ont été déjà menées sur la zirconolite au cours de ces quinze dernières années : lixiviation, comportement sous irradiation d'ions lourds, dopage aux ions radioactifs ont notamment été étudiés. Cependant, aucun de ces travaux ne couple simultanément l'étude de la lixiviation de la zirconolite et la radiolyse de l'eau.

La mise en place et l'optimisation des dispositifs d'irradiation ont constitué la première étape de notre étude. Nous avons choisi d'étudier les effets de la radiolyse de l'eau sur la lixiviation de la zirconolite en irradiant l'eau de façon externe. Pour cela, deux géométries ont été utilisées.

Dans la première géométrie, le faisceau de particules entre directement dans l'eau et s'arrête avant d'atteindre la surface de la zirconolite : le solide n'est donc pas directement irradié. On étudie uniquement l'influence de la radiolyse de l'eau. Ces expériences ont été mises en place et réalisées à l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon (IPNL). Un certain nombre de défis étaient à relever dans la conception du dispositif expérimental dans cette géométrie, de façon à pouvoir induire la radiolyse de l'eau de façon contrôlée, près de l'interface eau / zirconolite : en effet, il fallait induire la radiolyse de l'eau dans une épaisseur d'eau de l'ordre de 160 μm , pouvoir mesurer et contrôler la température et enfin s'assurer de l'inertie chimique du dispositif expérimental, compte tenu de la faible altérabilité de la zirconolite.

Dans la deuxième géométrie, le faisceau de particules chargées traverse l'échantillon de zirconolite et induit la radiolyse de la solution sur la face opposée de l'échantillon. Cette fois-ci, on étudie de façon couplée l'influence de la radiolyse de l'eau et de l'irradiation du solide. Ces expériences ont été réalisées au Centre d'Etudes et de Recherches par Irradiation (CERI).

L'utilisation de ces deux configurations permet d'étudier distinctement l'influence de différents paramètres tels que l'irradiation du solide ou la formation de radicaux de courte durée de vie vers la surface de l'échantillon.

La mise en place de cette étude a nécessité quelques choix. Premièrement, la zirconolite étudiée est dopée au néodyme, qui est un simulant non radioactif des actinides mineurs. D'autre part, nous nous sommes placés en milieu aéré de façon à ne pas faire varier la pression partielle de O_2 dans l'eau. Enfin, nous avons choisi un flux de particules constant et environ 10^5 fois plus élevé que celui prévu en condition de stockage de façon à exacerber l'influence de la radiolyse de l'eau sur la lixiviation de la zirconolite. Les faisceaux de particules chargées (alphas ou protons) ont ainsi fourni en quelques heures une dose intégrée comparable à une dose en condition de stockage sur environ un siècle.

La variation de certains paramètres a également été étudiée :

- nous avons tenu compte de la température en condition de stockage : l'eau interstitielle pourrait arriver au contact du colis de déchets dans une période supérieure à 10 000 ans. La température en condition de stockage serait alors

comprise entre 20 °C, qui est la température géothermale, et 50 °C. Nous nous sommes donc placés à ces deux températures lors de nos expériences.

- Lorsque l'eau arrivera au contact de la zirconolite après plusieurs milliers d'années, la structure de celle-ci sera amorphisée par les désintégrations des radionucléides stockés. Nous nous sommes donc intéressés à la modification potentielle de la durabilité chimique de la zirconolite en fonction de son état de surface (saine ou amorphe) ;
- Enfin, l'eau interstitielle pourrait contenir des espèces complexantes vis-à-vis des éléments constitutifs de la zirconolite (Cl^- , HCO_3^-). Nous avons donc étudié également l'influence de l'ajout de complexants dans la solution de lixiviation.

La durabilité chimique des échantillons lixiviés en condition radiolytique a ensuite été comparée à celle des échantillons lixiviés hors radiolyse (expériences de référence). Des analyses de la solution ont permis de quantifier le relâchement des éléments constitutifs de la zirconolite ainsi que la quantité de peroxyde d'hydrogène radiolytiquement formé. Des analyses du solide ont apporté des renseignements complémentaires concernant l'état de la surface altérée.

Les résultats obtenus lors des expériences de référence, dans l'eau initialement pure, ont montré que les teneurs relâchées sont les mêmes quels que soient la température (20 ou 50 °C) et l'état de surface de la zirconolite (saine ou amorphe). Ces résultats sont en accord avec les données bibliographiques obtenues à plus haute température, à savoir que :

- les teneurs relâchées (en ions constitutifs) sont très faibles et deviennent constantes dès le début des expériences (dès une heure dans nos conditions expérimentales à quelques jours d'après les données bibliographiques) ;
- il n'y a pas d'influence de l'état de surface de la zirconolite (saine ou amorphe).
- les relâchements en aluminium et calcium (éléments mobiles) sont de l'ordre de $0,1 \text{ g.m}^{-2}$, et sont supérieurs de plus de 3 ordres de grandeurs aux relâchements en titane, zirconium et néodyme.

Enfin, les analyses de la surface du solide n'ont pas permis d'observer de différences dues à l'altération de la zirconolite en condition de lixiviation. En effet, cette altération étant très faible, il est difficile de pouvoir l'apprécier sur le solide. Seule l'hydratation de la surface après lixiviation a pu être mise en évidence.

En condition radiolytique, les relâchements en titane, néodyme et zirconium augmentent d'un à deux ordres de grandeur, quels que soient la température (20 et 50 °C), l'état de surface de la zirconolite (saine ou amorphe) et les conditions expérimentales (avec ou sans irradiation du solide). D'autre part, les relâchements en aluminium et calcium ne sont pas modifiés : de ce fait, dans ces conditions, ils sont supérieurs de 1 à 3 ordres de grandeurs à ceux en titane, zirconium et néodyme. L'altération demeure tout de même très faible au point de ne pas pouvoir être observée par analyses du solide.

Au niveau de l'évolution des relâchements, on observe d'abord une phase cinétiquement contrôlée. Durant cette phase, la vitesse de dissolution, basée sur les relâchements en néodyme (le simulant des actinides mineurs), est supérieure de 5 ordres de grandeur à la vitesse déterminée hors radiolyse dans la littérature. Cette étape est cependant

très courte en condition radiolytique, de l'ordre de quelques heures (contre quelques jours hors radiolyse d'après la bibliographie). Lorsque le lixiviat arrive à saturation par rapport aux phases hydroxydes de zirconium et de titane (cas où il y a uniquement radiolyse de l'eau), les relâchements deviennent constants : on passe alors à une dissolution thermodynamiquement contrôlée et les concentrations en Ti, Zr et Nd sont contrôlés par la solubilité des hydroxydes de titane et de zirconium, très faible dans l'eau (de l'ordre de $4 \cdot 10^{-8}$ et 10^{-8} mol.L⁻¹ respectivement).

Lorsque la radiolyse de l'eau est couplée à l'irradiation du solide, une phase colloïdale est observée sur le solide et dans la solution. Sur le solide, ces colloïdes sont uniquement présents au niveau de la partie lixiviée mais pas irradiée. La présence de cette phase provient sans doute d'une modification des équilibres chimiques induite par les ionisations se produisant dans le solide, lors de son irradiation. Cependant, aucune technique d'analyses du solide n'a permis de mettre en évidence ces modifications : soit ces phénomènes d'ionisation n'entraînent que de faibles modifications dans le solide, soit il y a relaxation du solide et auto-guérison après irradiation.

Par contre, la présence d'espèces complexantes des ions aluminium, titane et zirconium entraîne une augmentation des relâchements de ces éléments en solution (environ deux ordres de grandeur pour Ti et Zr). Les relâchements deviennent alors congruents pour tous les éléments sauf le néodyme, pour lequel ils ne sont pas affectés par la présence des espèces complexantes présentes dans les eaux naturelles. Les analyses du solide ont montré que, dans ces conditions, l'altération se produisait de façon préférentielle aux joints de grains.

Mais, globalement, même dans des conditions expérimentales où on a voulu exacerber l'influence de la radiolyse de l'eau en déposant des doses supérieures de cinq ordres de grandeur à ce qui est attendu en condition de stockage, celle-ci induit peu d'effets sur l'altération de la zirconolite. Cette matrice demeure extrêmement résistante, et même dans les conditions où elle est la plus fragilisée (présence de complexants), on peut remarquer qu'elle continue de présenter de bonnes capacités de rétention vis-à-vis du simulant des actinides mineurs.

En ce qui concerne l'évolution de la quantité de H₂O₂ radiolytique en fonction de l'énergie déposée, l'allure des courbes obtenues ainsi que les mécanismes mis en jeu dépendent des conditions expérimentales. Lorsqu'il n'y a pas irradiation du solide, la radiolyse de l'eau a lieu en milieu fermé, ce qui entraîne une saturation de la teneur en H₂ radiolytique dans l'eau à partir d'une certaine durée. Cette molécule a alors un effet inhibiteur sur la formation de H₂O₂, ce qui conduit, expérimentalement, à l'observation d'un palier pour la formation de H₂O₂. Lorsqu'il y a irradiation du solide, les radicaux réducteurs produits à l'interface zirconolite/eau (électron aqueux) sont susceptibles d'entraîner la consommation d'une partie du H₂O₂ formé via des réactions d'oxydoréduction, mettant en jeu des atomes de la surface de la zirconolite tels que le titane(IV).

Enfin, nous avons reconstruit la maille de zirconolite à partir des données cristallographiques, et l'enthalpie de formation calculée par méthode *ab initio* correspond aux valeurs expérimentales issues de la littérature. Par le calcul, nous avons pu montrer que la zirconolite est un semi-conducteur présentant un gap d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction de 3 eV environ.

Nous nous sommes également intéressés à la création de défauts dans la matrice de façon à évaluer les énergies de liaisons des différentes entités chimiques dans la zirconolite : en effet, les énergies de formation d'un défaut X correspondent à l'énergie de liaison de cette entité X avec le reste de la matrice. Trois types de défauts ont été considérés : des défauts

atomiques, des défauts ioniques et des défauts de type oxyde. Les résultats des calculs de formation de défauts atomiques et ioniques ont montré que l'ordre observé pour les relâchements élémentaires en solution lors des expériences de lixiviation peut être relié à l'énergie de liaison de ces différentes espèces dans le solide. Cependant, il ne faut pas oublier que ces calculs tiennent uniquement compte des propriétés intrinsèques au solide zirconolite, et ne prennent pas en compte le passage des espèces en solution, c'est-à-dire l'énergie de solvation ainsi que les solubilités des différents hydroxydes. D'ailleurs les résultats nuancés obtenus dans le cas des défauts de type oxyde montrent l'importance de ces grandeurs liées au comportement des diverses espèces en solution.

Au niveau des perspectives, il serait intéressant de développer divers points :

- Premièrement, la mise en place d'analyses du solide in-situ permettrait d'évaluer l'impact des ionisations se produisant dans le solide lors de son irradiation. Une technique envisageable serait la spectroscopie Raman. Les premiers tests d'analyses Raman in-situ ont déjà été réalisés au CERI lors d'irradiations de matrices UO_2 ;
- Deuxièmement, des expériences complémentaires de radiolyse d'une solution saturée en H_2 permettraient de mieux caractériser l'effet inhibiteur de ce gaz sur la production de H_2O_2 ;
- De plus, l'étude par calculs ab-initio de surface de zirconolite en contact avec des molécules d'eau apporterait des informations complémentaires concernant les mécanismes de lixiviation de la zirconolite ;
- Enfin, il serait intéressant de corréler les résultats obtenus au cours de ce travail par irradiation de l'eau et du solide de façon externe à haut flux (environ $10^{11} \text{ at.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) à des expériences de lixiviation de zirconolites dopées en actinides. Ces études sont actuellement en cours au CEA de Valrho, mais les durées sont importantes du fait du faible flux de particules alpha émis par les matériaux dopés (de l'ordre de 10^5 à $10^6 \text{ at.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$).

Annexe A : Accélérateurs et implantation ionique

1 L'implantation ionique

L'implantation ionique est une technique qui permet d'introduire un élément en quantité connue et à une profondeur choisie dans une matrice. Le procédé consiste à accélérer des ions dans un domaine d'énergie allant du keV à plusieurs centaines de keV en direction de la surface du matériau. A ces énergies, les ions pénètrent dans la matière et s'immobilisent après des cascades de collisions dans les premières centaines de nanomètres.

Aux énergies d'implantation de quelques centaines de keV, les particules sont ralenties par interactions avec le cortège électronique des atomes du milieu, mais aussi par interactions avec les atomes de la matrice elle-même. Les interactions électroniques sont responsables de nombreuses excitations et ionisations capables de perturber les états de charge des ions. Par contre, les interactions avec les atomes ou interactions « nucléaires » provoquent surtout des déplacements en chaînes d'atomes, appelées cascades de collisions. Ce type d'interactions est responsable de dommages tels que la formation de lacunes et de défauts interstitiels. La durée d'une cascade de collisions, qui met en jeu le déplacement de plusieurs centaines d'atomes, est de l'ordre de 10^{-13} à 10^{-12} seconde.

Le profil de répartition en profondeur des ions implantés est théoriquement de type gaussien. Il est caractérisé par deux paramètres :

- le parcours projeté R_p , correspondant à la profondeur moyenne d'implantation des ions incidents,
- la dispersion notée σ qui correspond à l'écart type de la distribution.

Un exemple de distribution est donné sur la Figure A-1 dans le cas d'ions bismuth implantés dans la zirconolite à une énergie de 800 keV et une dose de 10^{16} atomes.cm⁻².

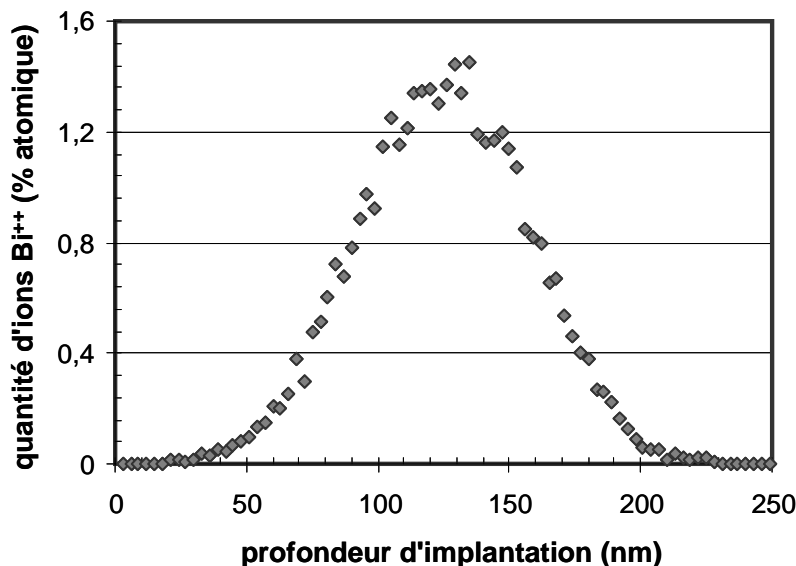


Figure A-1 : Profil de répartition d'ions Bi³⁺ implantés à 800 keV et à une dose de 10^{16} at.cm⁻², obtenu à l'aide du logiciel SRIM [Ziegler, 1985].

Les implantations ioniques ont été réalisées sur l'implanteur de l'IPNL dont la tension d'accélération varie de 70 kV à 400 kV. Pour des fluences peu élevées, il est possible de travailler avec des ions deux fois chargés et d'atteindre ainsi des énergies cinétiques de 800 keV, comme ça a été le cas pour les implantations au bismuth. L'implanteur est classiquement composé de trois parties : la source d'ions, l'électro-aimant d'analyse et la chambre de collection comme le montre la Figure A-2.

La source d'ions est constituée d'une chambre en graphite et d'une cathode chaude en tungstène émettant des électrons qui ionisent le gaz injecté ou le composé chimique vaporisé en général à l'état de chlorure. Pour des éléments très réfractaires, les composés sont chlorurés in situ par injection de tétrachlorure de carbone dans le four pouvant être porté jusqu'à une température de 1400°C.

Les ions ainsi créés sont ensuite accélérés par la différence de potentiel existant entre la source (portée à la haute tension de 30 kV) et l'électrode accélératrice (portée au potentiel de - 400V). **L'électro-aimant** d'analyse effectue ensuite une sélection des ions suivant le rapport qm où q représente la charge de l'ion et m la masse de l'ion.

Dans la chambre de collection, un diaphragme permet de délimiter le faisceau d'ions à implanter sur la cible qui est au potentiel de la terre. Une grille, à laquelle on applique une tension de -500 V, permet de rapatrier les électrons éjectés lors de l'implantation sur le porte-cible afin d'obtenir une mesure correcte du nombre de charges reçues par la cible. L'intégration de ce courant indique la dose d'éléments implantés, l'homogénéité est assurée par un balayage électrostatique en X et en Y du faisceau.

L'implanteur fonctionne avec un vide de l'ordre de 10^{-4} Pa dans la chambre d'implantation, obtenu par l'association de pompes turbomoléculaires et cryogéniques.

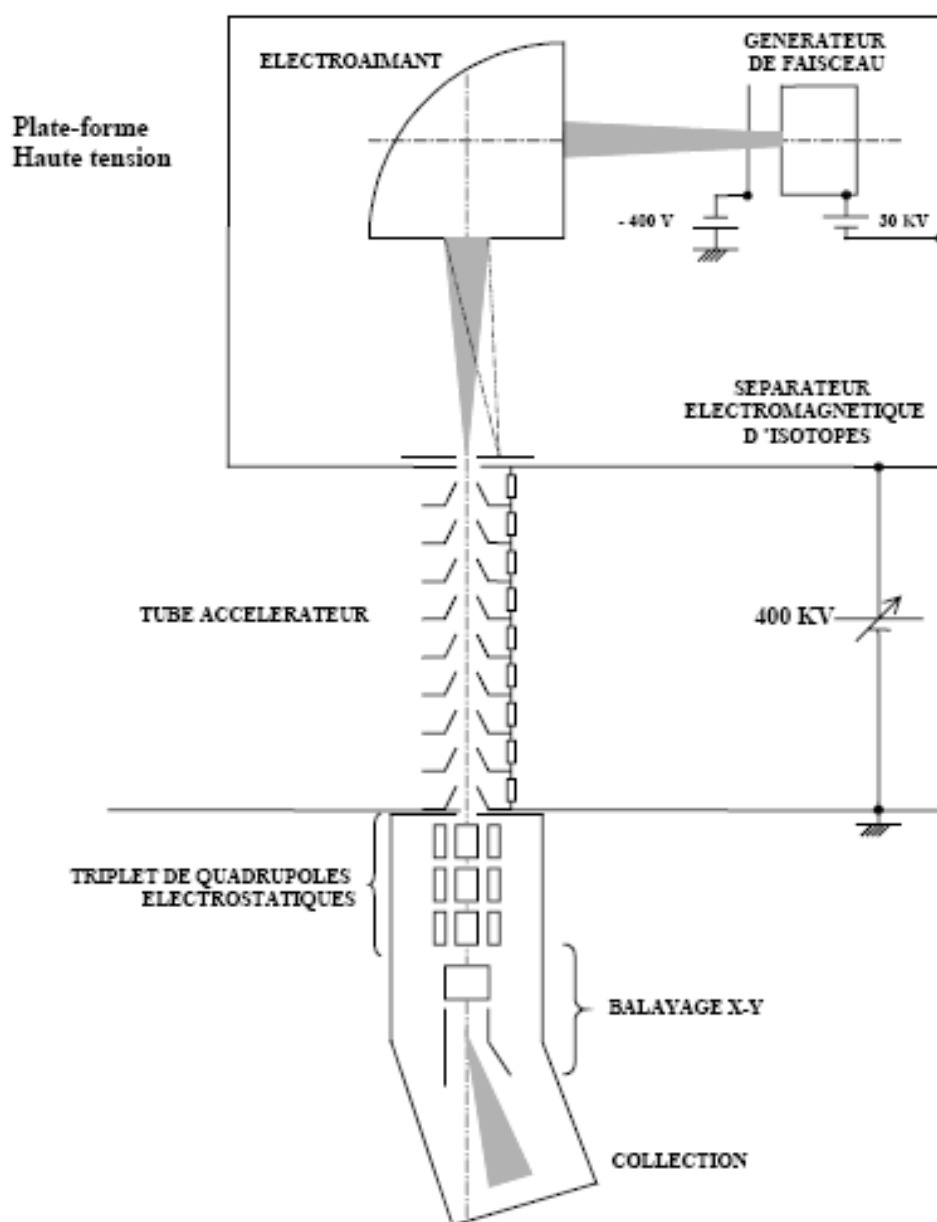


Figure A-2 : Schéma de l'implanteur-séparateur de haute énergie de l'IPN de Lyon.

2 Principe de fonctionnement d'un accélérateur Van de Graaff

Cet accélérateur produit une haute tension de façon entièrement électrostatique. Une courroie isolante est chargée par ionisation en passant devant un peigne métallique relié à une alimentation de + 40 kV située au bas de la colonne accélératrice. A l'autre extrémité de la colonne accélératrice, un peigne métallique relié au dôme collecte les charges transportées, et ce, jusqu'à la différence de potentiel maximale possible entre le dôme et la terre (4 MV pour l'accélérateur de l'IPN de Lyon). Afin d'éviter les claquages, cet ensemble est placé dans une cuve en acier remplie d'un mélange d'azote et de CO₂ sous une pression de 2 MPa.

La source d'ions est installée sur une plateforme située à l'intérieur du dôme et portée à la même tension que celui-ci (voir Figure A-3). A l'intérieur de la colonne accélératrice les particules se déloquent dans un vide de 10⁻⁴ Pa. La tension accélératrice est répartie le long d'un empilement de disques métalliques et d'isolants qui permettent de focaliser le faisceau jusqu'à l'électroaimant dont le rôle est de trier les ions accélérés en fonction de leur vitesse, de leur charge et de les dévier sur l'une des différentes voies d'expériences. Des pointes corona permettent d'écouler une partie des charges apportées par la courroie. Leur mouvement est asservi à la mesure du courant en sortie de l'aimant, ce qui permet d'asservir la tension d'accélération et d'obtenir une résolution en énergie de 1/1000. Le long de la voie d'analyse, après l'aimant, un système de quadripôles permet de focaliser le faisceau sur une section de 1 mm² au niveau de la cible.

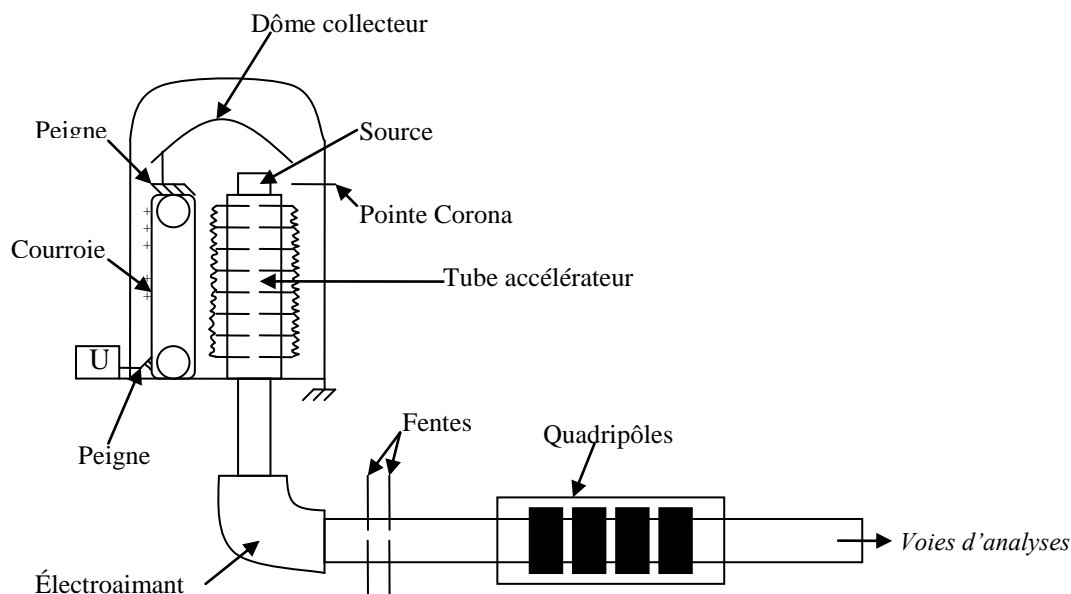


Figure A-3 : Schéma de l'accélérateur de type Van de Graaff 4 MV de l'IPN de Lyon.

3 Principe de fonctionnement d'un cyclotron

Un cyclotron se compose d'un électro-aimant à pôles circulaires, dans l'entrefer duquel se loge une boîte métallique. La chambre contient deux ou quatre électrodes creuses en forme de « D », appelées « DEE », entre lesquelles est appliquée une tension alternative haute fréquence. En son centre se trouve une source qui fournit des ions. Sous l'action combinée du champ magnétique, et du champ électrique alternatif présent entre les « DEE », les ions décrivent une trajectoire en spirale se déroulant dans le plan médian, du centre jusqu'au bord des pôles. Les ions tournent à vitesse angulaire constante, vitesse correspondant à la fréquence du champ électrique, qui les accélère à leur passage entre les « DEE », soit deux ou quatre fois par tour. Ils parcourent ainsi plusieurs centaines de tours, avant d'être extraits de l'accélérateur. L'extraction s'opère lors du passage des ions entre les électrodes à courbure variable, d'un canal électrostatique situé au bord des pôles, un peu avant la zone, où le champ magnétique commence à décroître. Les ions sont ainsi défléchis vers l'extérieur de l'électro-aimant, à l'entrée des voies de faisceaux, qui permettent grâce à des éléments magnétiques (aimants, lentilles quadrupolaires) de les conduire jusqu'aux cibles situées à quelques dizaines de mètres de l'accélérateur.

La Figure A-4 présente le principe de fonction du cyclotron du CERI, qui comporte 4 « DEE ». Ce cyclotron est isochrone à énergie variable, pouvant produire des faisceaux d'ions légers (protons, deutons, héliums) de grande intensité dans des gammes d'énergie moyenne (5 à 50 MeV en général).

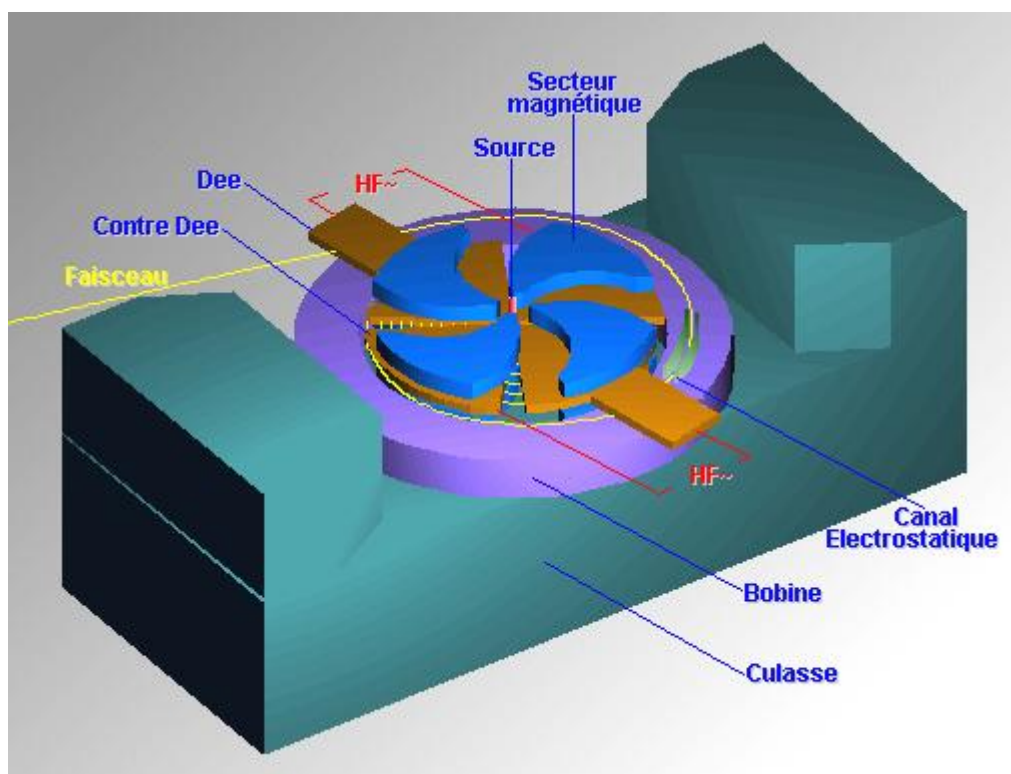


Figure A-4 : Schéma du principe de fonctionnement du cyclotron du CERI.

Annexe B : Analyses physico-chimiques et structurales

Cette annexe a pour but de présenter les principes des diverses techniques utilisées pour l'analyse physico-chimique des effets de la radiolyse de l'eau sur la lixiviation de la zirconolite. Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés aussi bien à l'analyse du lixiviat qu'à l'analyse du solide zirconolite.

1 Analyses de la solution

1-1 Analyse élémentaire par ICP-MS

Cette méthode permet d'analyser les cations présents en solution. ICP-MS signifie Analyse par Spectrométrie de Masse Couplée à un Plasma Inductif. Le principe de fonctionnement de ce type d'appareil est présenté sur la Figure B-1.

L'analyse des échantillons par ICP-MS peut être divisée en quatre étapes, qui sont introduction-nébulisation, ionisation, séparation en masse, détection :

- L'échantillon à analyser est une solution acidifiée à l'acide nitrique ($\text{pH} < 1$). Un passeur automatique d'échantillons couplé à une pompe péristaltique introduit la solution dans une chambre de vaporisation où le nébuliseur la transforme en un aérosol liquide composé de micro-gouttelettes de quelques μm , à l'aide d'argon gazeux.
- L'aérosol ainsi formé est envoyé dans une torche à plasma d'argon ($15 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$) à très haute température (entre $6\,000$ et $10\,000 \text{ }^\circ\text{C}$), suffisante pour vaporiser, dissocier, atomiser et ioniser complètement la plupart des éléments.
- Un système de vide différentiel accélère les ions du plasma vers un ensemble de lentilles électrostatiques qui extrait les ions chargés positivement et les transporte vers un filtre de masse quadripolaire. Ce filtre de masse transmet seulement les ions présentant un rapport masse sur charge particulier, déterminé en fonction de la fréquence appliquée au quadripôle. Le principe du spectromètre est basé sur la séparation des éléments en fonction de leur charge et de leur masse.
- La partie détection s'effectue grâce à un multiplicateur d'électrons à dynodes discrètes. A l'extrémité de la série de dynodes, pour un ion qui heurte le détecteur, environ 100 électrons atteignent un collecteur équipé d'un préamplificateur. Le signal se traduit en nombre d'impulsions (nombre de coups), une interface informatique assure le transfert des données afin qu'elles soient traitées. Les nombres de coups sont convertis en concentrations grâce à l'utilisation de deux types de calibrations : externe (solutions étalon) et interne (spikes).

La spécificité de l'ICP-MS est l'analyse simultanée des éléments en trace et ultra-traces (éléments dont la teneur est inférieure à $10 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$). Elle permet la détermination des rapports isotopiques dans les roches, l'eau, les sols, les systèmes biologiques. En « routine », cet appareil permet d'analyser en quelques minutes 20 à 30 éléments différents dans les matériaux les plus variés. Il est par ailleurs doué d'une excellente sensibilité, lui permettant de détecter des éléments présents au niveau du ppt (soit $10^{-12} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$) dans une solution de roche ou dans de l'eau. Sans aucune séparation chimique, il permet l'analyse de nombreux éléments en trace au niveau du ppb ($10^{-9} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$). La précision varie d'un élément à l'autre en fonction du potentiel d'ionisation et des matrices étudiées.

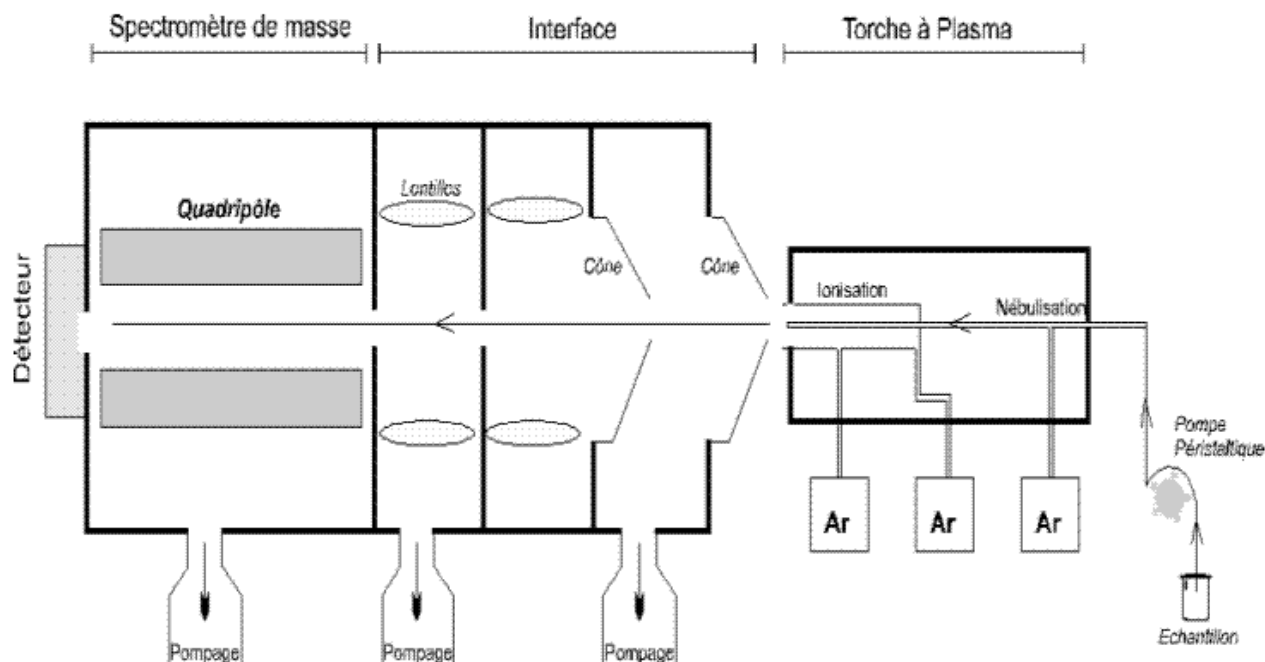


Figure B-1 : Schéma représentant le principe de fonctionnement d'un ICP-MS.

1-2 Analyse des anions par chromatographie ionique

Cette méthode de séparation est fondée sur les propriétés des résines échangeuses d'ions qui permettent une fixation sélective des anions ou des cations présents dans une solution. La Figure B-2 décrit le principe de fonctionnement de cette méthode.

Un éluant circule en permanence sur la résine échangeuse d'ions conditionnée sous forme d'une colonne chromatographique. On injecte une très faible quantité de la solution à analyser (50 à 100 µl) et les ions sont fixés sélectivement sur la colonne chromatographique. L'éluant circulant en permanence sur la colonne : les ions sont ensuite progressivement « décrochés » en fonction de leur taille, de leur charge et de leur degré d'hydratation.

Chaque espèce ionique ainsi séparée est détectée par conductimétrie à la sortie de la colonne. La concentration de l'espèce ionique dans la solution est directement proportionnelle à la conductivité.

On utilise des colonnes différentes pour analyser les anions et les cations.

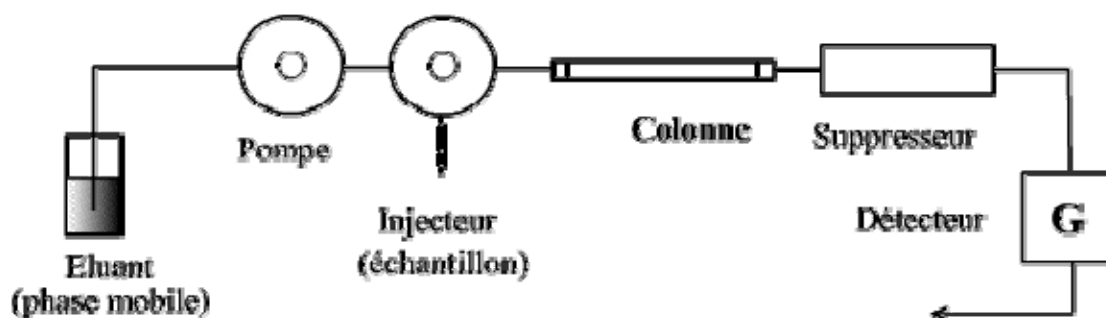


Figure B-2 : Schéma représentant le principe de fonctionnement de l'analyse par chromatographie ionique.

1-3 Analyse de H_2O_2 par la méthode de Ghormley

1-3-a) Principe général

La méthode de Ghormley est une méthode de titrage mettant en jeu une analyse par spectrophotométrie UV-visible. Le principe d'un spectrophotomètre est rappelé dans la Figure B-3.

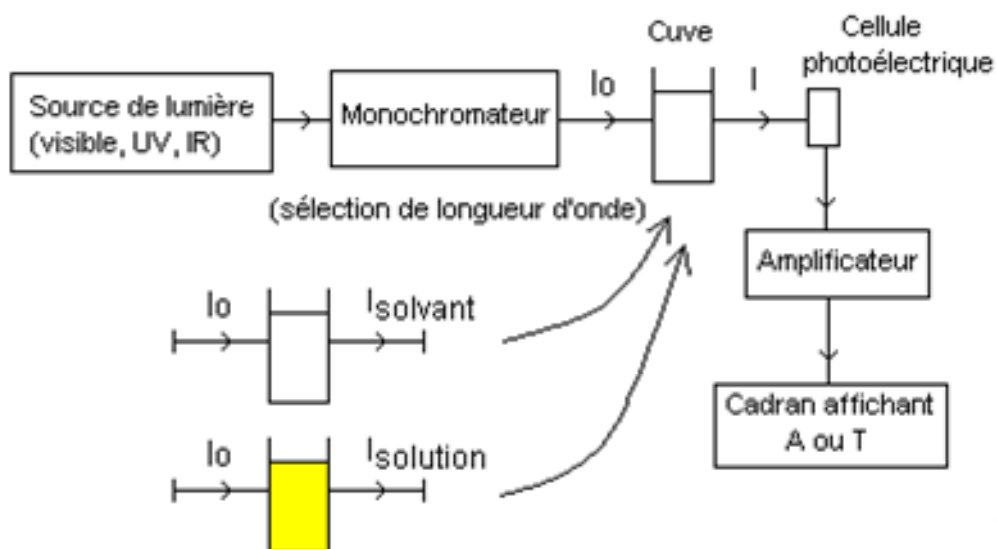
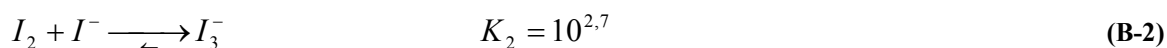
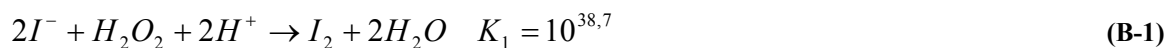


Figure B-3 : Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-visible.

La réaction colorimétrique mise en jeu repose sur l'oxydation des ions iodures par le peroxyde d'hydrogène (équation B-1) ([Allen, 1952], [Ghormley, 1956]). L'espèce mesurée est l'ion triiodure résultant de la complexation du I_2 (formé dans l'équation B-1) et de l'excès d'ions iodure (équation B-2).



L'absorbance est déterminée $\lambda = 350$ nm, qui est la longueur d'onde du maximum d'absorption pour l'ion triiodure. Le coefficient d'extinction molaire pour cet ion, mesuré à 350 nm, est de $(25100 \pm 300) \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ [Désormière, 2005]. La concentration de peroxyde d'hydrogène est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon_{I_3^-} . l . [I_3^-] = \varepsilon_{I_3^-} . l . [H_2O_2] \quad (\text{B-3})$$

1-3-b) Réactifs à mélanger à la solution contenant H_2O_2

Le réactif est le mélange de deux solutions, A et B, dont la composition est donnée ci-dessous. Au moment du dosage, des quantités égales des deux solutions A et B sont mélangées, puis ajoutées à la solution à doser (contenant H_2O_2).

Solution A :

Préparer dans une fiole de 250 ml un mélange de :

- 150 mg de K_2MoO_4 (catalyseur de la réaction)
- 500 mg de NaOH
- 16,5 g de KI.

Le volume est ajusté au trait de jauge par ajout d'eau pure. Cette solution doit être conservée à l'abri de la lumière (utiliser du papier aluminium).

Solution B :

Préparer dans une fiole de 250 ml un mélange de :

- 2,1 g de $C_6H_4(COOH)_2$
- 3,0 g de $C_6H_4(COOK)_2$

Le volume est ajusté au trait de jauge par ajout d'eau pure. Cette solution est en fait un tampon pH (pH = 4,2).

2 Analyses du solide

2-1 Techniques microscopiques

2-1-a) Microscopie électronique à balayage en mode environnemental (ESEM)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'observation de la topographie de surface. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un faisceau d'électrons primaires qui balaie la surface observée. Elle permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur maximal de l'ordre de 5 nm et une grande profondeur de champ.

Elle utilise, en complément, les autres interactions des électrons primaires avec la matière :

- émergence des électrons rétrodiffusés,
- adsorption des électrons primaires, avec émission d'électrons secondaires et de rayonnement X (utilisé lors de la microanalyse électronique).

Chacune de ces interactions est présentée dans la Figure B-4 et décrite dans les paragraphes suivants.

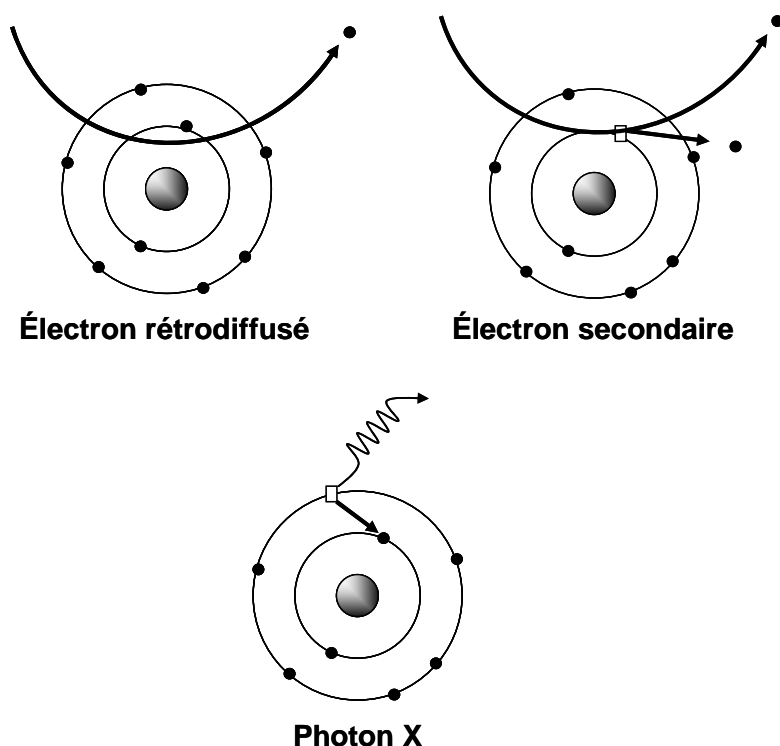


Figure B-4 : Rayonnements produits par les atomes sous l'action du faisceau d'électrons.

2-1-a-i) Les électrons rétrodiffusés

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons issus du faisceau primaire qui sont entrés en collision avec des noyaux d'atomes de l'échantillon et qui ont réagi de façon quasi élastique avec eux. Les électrons sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie : ils ont donc une énergie relativement élevée, allant jusqu'à 30 KeV et peuvent être émis depuis une plus grande profondeur dans l'échantillon.

De plus, ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. Les atomes les plus lourds (ceux ayant un nombre important de protons) réémettront plus d'électrons que les atomes plus légers. Cette particularité sera utilisée pour l'analyse en électrons rétrodiffusés. **Les zones formées d'atomes avec un nombre atomique élevé apparaîtront plus brillante que d'autres : c'est le contraste de phase.** Cette méthode pourra permettre de mesurer l'homogénéité chimique d'un échantillon et permettra une analyse qualitative.

2-1-a-ii) Les électrons secondaires

Lors d'un choc entre les électrons primaires du faisceau et les atomes de l'échantillon, un électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction de l'atome, provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier. On appelle électron secondaire cet électron éjecté. Ces électrons possèdent généralement une faible énergie (environ 50 eV).

Chaque électron primaire peut créer un ou plusieurs électrons secondaires. De part cette faible énergie, les électrons qui peuvent être recueillis par les détecteurs sont souvent émis à une profondeur inférieure à 10 nanomètres. Étant donné qu'ils proviennent des couches superficielles, les électrons secondaires sont très sensibles aux variations de la surface de l'échantillon. La moindre variation va modifier la quantité d'électrons collectés. **Ces électrons vont donc permettre d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon. En revanche, ils donnent peu d'information sur le contraste de phase.**

2-1-a-iii) Microanalyse électronique

L'impact d'un électron primaire à haute énergie peut ioniser un atome d'une couche interne. La désexcitation, le remplissage de l'ordre énergétique de la structure électronique, se produit avec émission de rayons X. L'analyse de ces rayons permet d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'atome.

En pratique, l'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons d'énergie de l'ordre de 10 à 40 kV. L'impact provoque l'émission des rayons X caractéristiques des éléments constituant l'échantillon. La résolution spatiale et la profondeur de ce type d'analyse sont de l'ordre du micron.

2-1-a-iv) Cas particulier des matériaux isolants

Dans le cas de l'analyse de matériaux isolants, comme la zirconolite, deux possibilités sont envisageables :

- Le matériau est rendu artificiellement conducteur par le dépôt d'un film approprié, sans modifier le microrelief significatif de la surface. On dépose donc par évaporation ou par pulvérisation cathodique un film métallique très fin de préférence en or ou en alliage or-palladium. Ces éléments lourds exaltent la réémission d'électrons secondaires et assurent une excellente résolution spatiale. Un dépôt de carbone est cependant préférable si les observations sont associées à des microanalyses élémentaires.
- Le matériau est observé tel quel en travaillant dans une certaine atmosphère d'eau (50 Torr au maximum) et à basse tension. Les microscopes comportant cette spécificité sont dits « environnementaux » (ou ESEM pour Environmental Scanning Electron Microscope). Ils sont surtout utilisés pour l'analyse d'échantillons hydratés, tels que des échantillons biologiques, ne supportant pas le vide.

2-1-a-v) Conditions d'analyse de la zirconolite

L'observation de la surface de la zirconolite a été réalisée avec un microscope Philips XL30 soit au CLYME (Consortium Lyonnais de Microscopie Electronique) avec l'aide de A. Perrat et de A. Perrat-Mabilon, soit au CRMHT (Centre de Recherches sur les Matériaux à Haute Température) à Orléans, avec l'aide de E. Veron.

Dans le cas particulier de la zirconolite, matériau à caractère isolant, le mode environnemental a été choisi. Les observations ont été faites sous une pression partielle de 2 Torr d'eau et à une tension d'accélération de 15 kV.

Chaque analyse de surface par ESEM a été couplée avec une microanalyse électronique.

2-1-b) Microscopie à force atomique (AFM)

Le microscope à force atomique (ou AFM pour Atomic Force Microscope) permet de visualiser la topographie de la surface d'un échantillon conducteur ou isolant. Le principe se base sur les interactions entre l'échantillon et une pointe montée sur un microlevier. La pointe balaie (scanne) la surface à représenter, et l'on agit sur sa hauteur selon un paramètre de rétroaction. Un ordinateur enregistre cette hauteur et peut ainsi reconstituer une image de la surface. Le schéma de la Figure B-5 illustre le principe de fonctionnement d'un AFM.

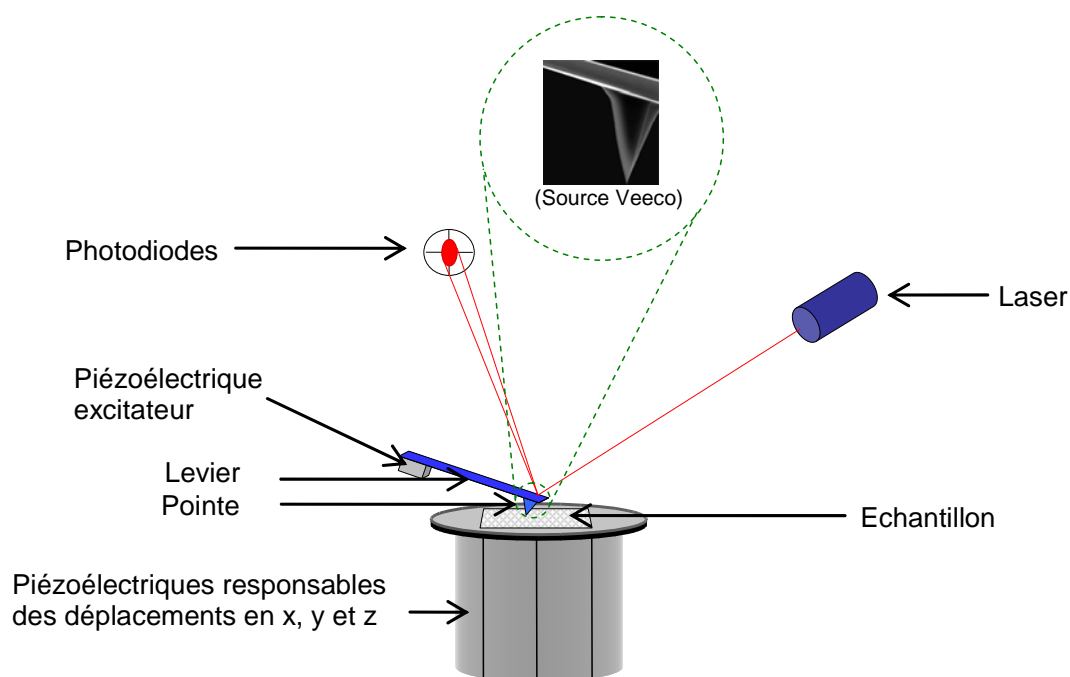


Figure B-5 : Schéma de principe du fonctionnement d'un microscope à force atomique.

L'échantillon est fixé sur un support lié à une plaque piézo-électrique. En parcourant l'échantillon, la pointe suit la topologie de celui-ci. On peut travailler selon divers modes :

- En mode contact, la pointe touche la surface de l'échantillon. Une force constante est imposée sur la pointe, ce qui correspond à une déflexion du levier constante. La plaque piézo-électrique modifie alors sa position pour assurer cette contrainte. Son mouvement est enregistré par réflexion d'un faisceau laser sur le levier. Il est directement lié à la topographie de l'échantillon.
- En mode « non contact ». Cette fois-ci, la pointe ne touche pas l'échantillon. On impose un signal sinusoïdal à la pointe et on se place à la fréquence de résonance (d'amplitude libre A_0). Lorsque la pointe se rapproche de la surface de l'échantillon, les oscillations de la pointe sont amorties et la fréquence de résonance se décale : à la fréquence de résonance libre, l'amplitude n'est plus que A . Cette fois-ci la plaque piézo-électrique modifie sa position pour garder constant le rapport A/A_0 .
- En mode « contact intermittent ». Dans ce mode, la pointe « tapote » la surface de l'échantillon. Ce mode est surtout adapté à l'étude d'échantillons mous. Il n'a pas été utilisé au cours de nos analyses.

La résolution de l'appareil est liée au rayon de courbure terminal de la pointe. Les pointes les plus fines (donc les plus fragiles) ont un rayon de courbure de l'ordre de 10 nm. La résolution latérale est donc de l'ordre de la dizaine de nanomètres, mais la résolution verticale est par contre de l'ordre de quelques angströms : on peut aisément visualiser des marches atomiques sur une surface propre. Enfin, la surface visualisable dépend de l'extension de la

céramique piézoélectrique utilisée, et peut aller de la centaine de nanomètres à environ 150 micromètres.

Les expériences d'AFM ont été réalisées à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (Ecole Centrale, Lyon), avec l'aide de Yves Robach. L'appareil utilisé pour les analyses est le modèle CP II de la marque Veeco. Les analyses ont été effectuées en mode contact ou en mode « non contact ».

2-2 Techniques spectroscopiques

2-2-a) Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode permettant de caractériser la composition et la structure d'un matériau par l'interaction entre de la lumière et les vibrations des atomes entre eux (agitation thermique).

La méthode consiste à focaliser (avec une lentille) un faisceau de lumière monochromatique (donc une seule couleur, typiquement un faisceau laser) sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée en retour. Cette lumière est recueillie à l'aide d'une autre lentille et envoyée dans un monochromateur. Son intensité est alors mesurée avec un détecteur (monocanal type photomultiplicateur ou CPM, multicanal type CCD).

L'analyse se fait par excitation du matériau. Porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser, il réémet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par le détecteur. Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier très majoritaire correspond à la diffusion Rayleigh : la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie donc de longueur d'onde. Toutefois, dans un nombre très limité de cas, des photons peuvent interagir avec la matière. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi les radiations Stokes (ou anti-Stokes respectivement). La variation d'énergie observée sur le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée.

Les raies Raman (Stokes et anti-Stokes) sont caractéristiques de :

- la nature des liaisons chimiques dans le matériau (simple, double, ionique, ...) ;
- le type de mouvement de la liaison (rotation, étirement, etc.) ;
- l'anisotropie éventuelle du matériau ;
- l'environnement direct (matériaux sous contrainte, fortement ou pas dopés, etc.).

Les expériences de Raman ont été effectuées au Centre de Recherche sur les Matériaux à Haute Température (CRMHT) à Orléans, avec l'aide de Patrick Simon et de Maggy Colas.

L'acquisition des spectres Raman a été réalisée sur un spectromètre Jobin-Yvon, modèle T64000 équipé d'une détection par caméra CCD permettant l'observation de la surface de l'échantillon. Nous avons utilisé un objectif de grossissement $\times 50$ (microscope Olympus BX 40). L'onde monochromatique excitatrice est un faisceau laser d'argon de longueur d'onde 514 nm (vert), d'une puissance de 100 mV. La profondeur d'analyse est de l'ordre du micron. La résolution de l'appareil est de 1 cm^{-1} .

L'appareil est également équipé d'une platine motorisée permettant le déplacement de l'échantillon de façon contrôlée sous faisceau laser. Cette particularité permet de cartographier l'échantillon.

2-2-b) Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement électromagnétique d'une fréquence déterminée (domaine infrarouge compris entre 10^{12} et 5×10^{14} Hz) par le matériau analysé. Cette technique permet de déterminer les fonctions chimiques présentes dans un matériau grâce à la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. Le domaine spectral de l'infrarouge est divisé en proche, moyen et lointain infrarouge. Seul le moyen infrarouge, allant de $4\,000$ à 400 cm^{-1} a été utilisé. Ce domaine correspond à l'excitation des modes de vibration des liaisons des molécules.

Pour des solides, cette méthode peut être utilisée selon deux modes :

- En mode transmission dans le cas d'une poudre. Quelques grammes de la poudre à analyser sont incorporés dans une poudre « transparente » en infrarouge (par exemple KBr), puis broyés et compactés. La pastille ainsi obtenue est transparente et permet l'analyse du faisceau transmis.
- En mode réflexion dans le cas d'échantillons massifs. Dans ce cas, le faisceau est dévié à l'aide de miroirs. C'est ce mode là qui a été utilisé pour l'étude de la zirconolite.

L'appareillage utilisé est un spectrophotomètre de la marque Perkin Elmer, modèle Spectrum One, comportant un module permettant de travailler en réflexion à angles variables. En mode rasant, le faisceau fait un angle de 8° avec la surface de l'échantillon. Les analyses ont été réalisées dans le Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes (Ecole Centrale, Lyon), avec l'aide de B. Beaugiraud.

2-2-c) Spectroscopie de photoélectrons X

2-2-c-i) Principe

La spectroscopie de photoélectrons consiste à analyser en énergie cinétique les électrons photoémis par un échantillon, sous l'effet de l'irradiation par un faisceau monoénergétique de photons X d'énergie $h\nu$. Soit $E_{liaison}$ l'énergie de liaison caractérisant un électron d'un niveau électronique donné, alors cette énergie de liaison est directement accessible par la simple relation de conservation de l'énergie :

$$E_{liaison} = h\nu - E_{cinétique} \quad (\text{B-4})$$

où $h\nu$ est l'énergie excitatrice fixée et $E_{cinétique}$ l'énergie cinétique mesurée. En général, l'énergie excitatrice provient des raies $K\alpha$ de l'aluminium ou du magnésium.

L'XPS présente l'avantage d'être une technique non destructive, sensible, applicable à tout atome excepté l'hydrogène. L'échantillon peut être solide, liquide ou gazeux, et en petite quantité. Dans le cas d'un solide, le libre parcours moyen des électrons dans la matière limite la profondeur analysée à une couche superficielle, dont l'épaisseur peut varier de quelques dixièmes de nanomètres à une dizaine de nanomètres au maximum. **L'XPS est donc une analyse de surface des solides.**

2-2-c-ii) Informations qualitatives

Un spectre XPS est composé de raies se superposant à un fond continu. Celui de la zirconolite étudié est représenté sur la Figure B-6.

Les raies de base sont les pics photoélectriques résultant de l'éjection d'un électron de coeur de l'atome. Ces pics sont caractéristiques de chaque atome, et permettent donc une analyse élémentaire de l'échantillon.

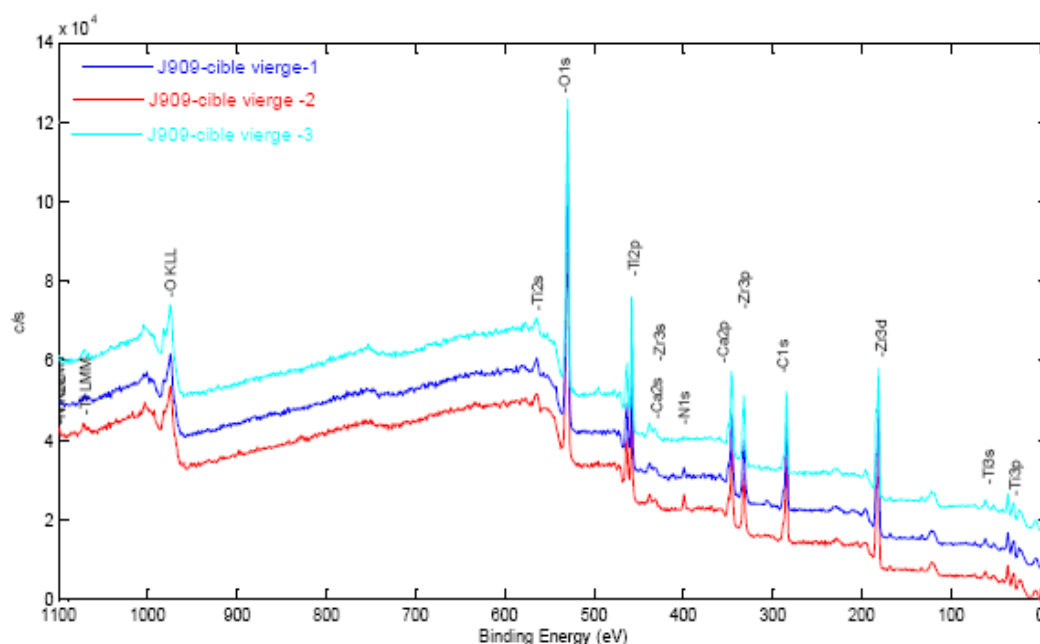


Figure B-6 : Spectres expérimentaux XPS obtenus sur un échantillon de zirconolite vierge, en divers points de la surface. La taille du faisceau est le l'ordre de 200 μm .

Un autre intérêt de l'XPS est de permettre une identification de l'environnement chimique de l'atome photoionisé. En effet, si l'environnement chimique d'un atome change, l'énergie de liaison des niveaux de coeur varie. Cette énergie de liaison est d'autant plus élevée que l'atome concerné est lié à un ou plusieurs éléments plus électronégatifs que lui. **La résolution énergétique de l'XPS permet de séparer qualitativement et quantitative les fonctionnalités chimiques en surface d'un échantillon en utilisant ce déplacement chimique.**

2-2-c-iii) Informations semi-quantitatives

Le dosage d'un élément se fait par la mesure de l'intensité du signal. Cette intensité est proportionnelle au nombre de photoélectrons éjectés, donc, directement reliée au nombre d'atomes émetteurs N_j . Sur un échantillon supposé homogène, en intégrant l'intensité du signal sur une profondeur z , on obtient :

$$I_z = K.T.\frac{d\sigma}{d\Omega}.N_j.\lambda.\left(1 - \exp\left(\frac{-z}{\lambda.\cos\theta}\right)\right) \quad (\text{B-5})$$

où :

- K : constante caractéristique de l'appareillage et du flux de photons
- T : facteur de transmission de l'analyseur
- L : libre parcours moyen des électrons, fonction de l'énergie cinétique du photoélectron du matériau traversé
- $\frac{d\sigma}{d\Omega}$: section efficace différentielle de photoionisation pour un électron de niveau de coeur
- θ : angle de détection par rapport à la normale de l'échantillon.

Cette relation intégrée sur une épaisseur infinie vis-à-vis du libre parcours moyen des électrons (λ) et sur un grand angle solide s'écrit :

$$I = K.T.N_j.\sigma \quad (\text{B-6})$$

où σ est la section efficace totale de photoionisation pour un électron de niveau de coeur.

Si lors d'une analyse quantitative, l'intensité relative d'un pic est comparée à celle d'un autre pic du même échantillon enregistré simultanément, on s'affranchit alors de la constante K propre à l'appareillage et de T le facteur de transmission, si les énergies cinétiques sont voisines. Le libre parcours moyen des électrons varie avec la nature de l'échantillon et avec l'énergie cinétique des électrons. Pour des énergies cinétiques supérieures à 200 eV, le libre parcours moyen suit une évolution en \sqrt{Ec} .

Alors, le rapport des intensités de deux éléments A et B mesurées au cours d'une même expérience devient :

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{\sigma_A.N_A.\sqrt{Ec_A}}{\sigma_B.N_B.\sqrt{Ec_B}} \quad (\text{B-7})$$

en considérant que les deux éléments A et B sont répartis de façon homogène dans l'échantillon sur une profondeur suffisante pour être considérée comme infinie vis-à-vis des libres parcours moyen.

Les sections efficaces de photoionisation étant tabulées, un tel calcul fournit des informations semi-quantitatives significatives pour une profondeur d'analyse d'environ 3 nm.

2-2-c-iv) Conditions expérimentales

Nos analyses ont été effectuées auprès de la société Science et Surface avec l'aide de B. Georges pour l'acquisition des différents spectres XPS. L'appareillage utilisé est un spectromètre de la marque PHI, modèle Quantera SXM utilisant une source de rayons X Al K_{α} , faisant un angle de 45 ° avec l'échantillon.

La profondeur analysée est de l'ordre de 3 nm. Le diamètre de l'aire analysée est d'environ 200 μm . Le seuil de détection varie de 0,1 à 0,5 % atomique. La précision sur la détermination quantitative des teneurs varie de 2 à 5 %, avec une justesse de 20 %.

2-3 Diffraction des rayons X

2-3-a) Principe de la diffraction

La diffraction des rayons X est une méthode utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h,k,l) dans un système de repérage de l'espace. Les plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques (d_{hkl}) selon la nature du cristal ou du minéral considéré.

Avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petit, on peut obtenir des diffractions par les plans réticulaires (de la même manière que les rayons lumineux sont diffractés par les petites fentes d'un réseau en optique). Cette réfraction est d'autant plus intense que le plan est « dense » c'est-à-dire riche en atomes. Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde λ ne sera réfléchi par une famille de plan (h,k,l) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle θ dit angle de Bragg tel que :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad \text{loi de Bragg} \quad (\text{B-8})$$

Avec n , nombre entier, qui est l'ordre de diffraction.

Un balayage d'angle de diffraction est obtenu à l'aide d'un goniomètre où l'échantillon plan effectue une rotation avec un mouvement uniforme de vitesse angulaire v

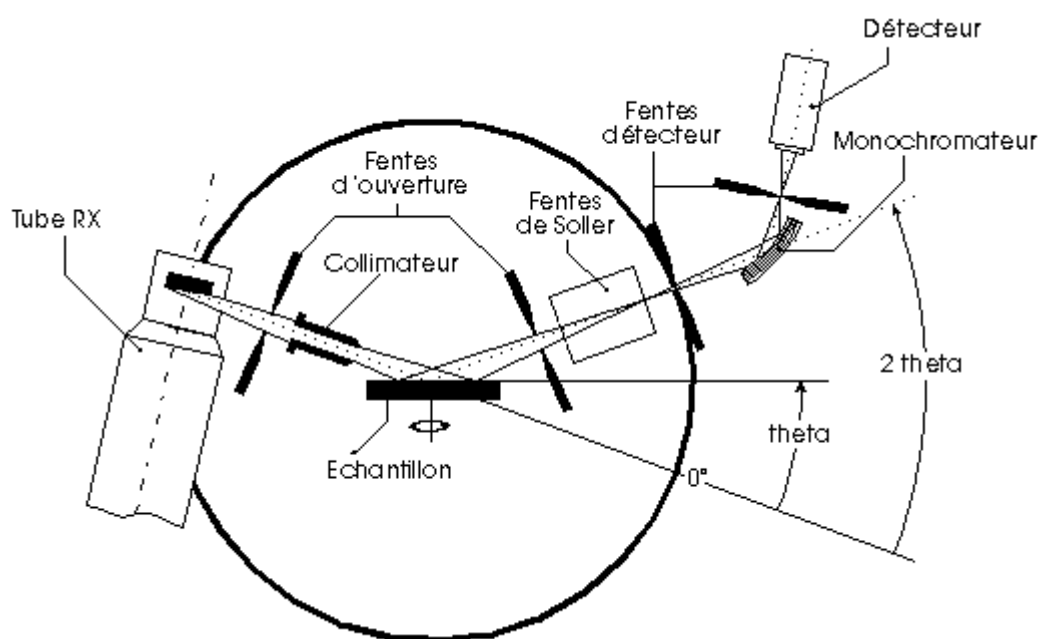


Figure B-7 : Schéma de l'appareillage des analyses de diffraction X

En balayant le domaine angulaire (dans notre cas de 10° à 60°), on obtient un spectre entier présentant des pics d'intensité caractéristiques des différents plans réticulaires si le matériau est cristallisé. Si le matériau est amorphe en revanche, on n'obtiendra aucun pic seulement un signal très large.

Les spectres expérimentaux sont ensuite comparés au spectre théorique d'un composé de référence selon la base de données PDF (Powder Diffraction File), mise à jour annuellement et distribuée par « l'International Centre for Diffraction Data ». Ceci permet d'attribuer les différents pics caractérisant les composés cristallins. Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante.

2-4 Résonance paramagnétique électronique

La résonance paramagnétique électronique (RPE) permet l'étude des molécules ou des ions contenant des électrons non appariés, par observation de l'absorption d'une onde électromagnétique sous champ magnétique

2-4-a) Principe de base

La résonance de spin est observable dans le cas d'électrons non appariés. Dans le cas simple d'un électron libre, le moment magnétique est :

$$\vec{\mu}_e = -g_e \cdot \beta_e \cdot \vec{S} \quad (\text{B-9})$$

Où g_e est le facteur spectroscopique de l'électron libre (égal à 2,00232), β_e est le magnéton de Bohr (égal à $0,9274 \times 10^{-23} \text{ J.T}^{-1}$) et \vec{S} est le spin de l'électron. Dans le cas le plus simple, nous avons un seul électron célibataire, le spin est de $\frac{1}{2}$. L'électron peut alors se positionner sur deux niveaux énergétiques dégénérés (de même énergie) appelé $m_s = -\frac{1}{2}$ et $m_s = +\frac{1}{2}$.

Si on applique un champ magnétique \vec{B} (selon l'axe z), on peut alors lever la dégénérescence de ces niveaux : c'est *l'effet Zeeman*. Il peut être décrit par l'hamiltonien suivant :

$$H = \vec{\mu}_e \cdot \vec{B} = g_e \cdot \beta_e \cdot B \cdot S_z \quad (\text{B-10})$$

Où S_z est la projection de \vec{S} suivant l'axe z. Notons qu'il y a une différence de population électronique entre les niveaux d'énergie $E_{-\frac{1}{2}}$ (pour $S_z = -\frac{1}{2}$) et $E_{+\frac{1}{2}}$ (pour $S_z = \frac{1}{2}$) quantifiée par une distribution de Boltzmann.

Il est alors possible d'induire des transitions entre ces deux niveaux (la règle de sélection de ces transitions étant $\Delta m_s = \pm 1$) en appliquant un champ oscillant \vec{B}_1 , perpendiculaire à \vec{B} et à une fréquence ν satisfaisant à la condition de résonance suivante :

$$\Delta E = h\nu = g_e \cdot \beta_e \cdot B$$

On obtient alors une courbe d'absorption dont la forme est décrite dans la Figure B-8.

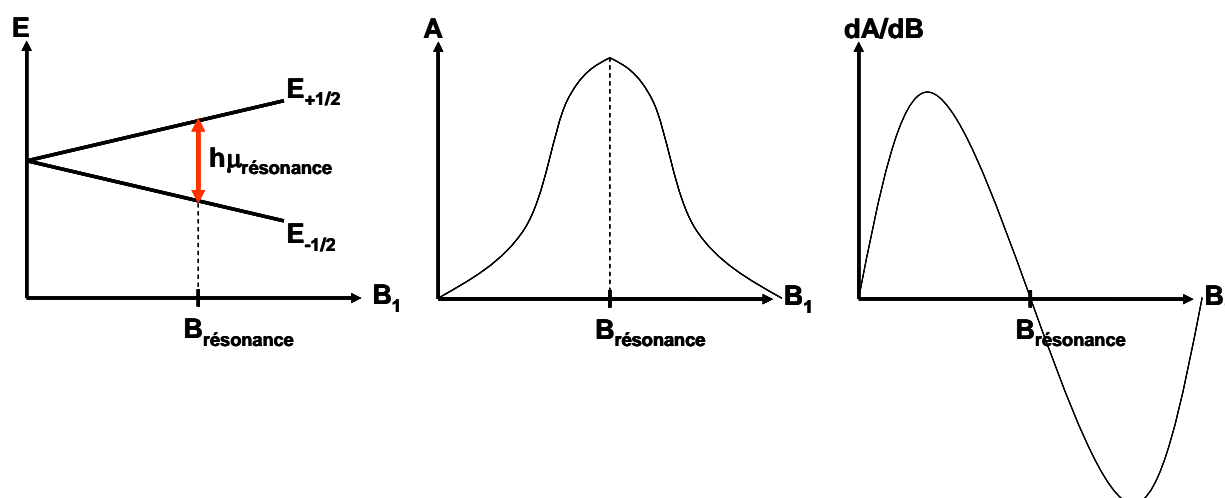


Figure B-8 : Schéma décrivant le phénomène de résonance dans le cas d'un électron non apparié.

Une caractéristique importante des spectres RPE est leur structure hyperfine, une structure qui se traduit par la séparation des raies de résonance individuelles en composantes. En RPE, cette structure hyperfine est due à l'interaction magnétique entre le spin de l'électron et les spins nucléaires présents dans la molécule (notés I). De ce fait, pour chaque niveau Zeeman, au lieu d'une raie unique, le spectre présente plusieurs raies d'intensité moindre, séparées par la constante de couplage hyperfin, notée a, et centrées sur la valeur de résonance initiale.

Dans le cas d'un couplage hyperfin, une règle de sélection pour les transitions s'ajoute, Δm_I vaut 0, comme le schéma de la Figure B-9 le décrit dans le cas de l'hydrogène. Ainsi, en présence de n noyaux de spins I qui interagissent avec l'électron, le spectre présentera $(2nI+1)$ raies.

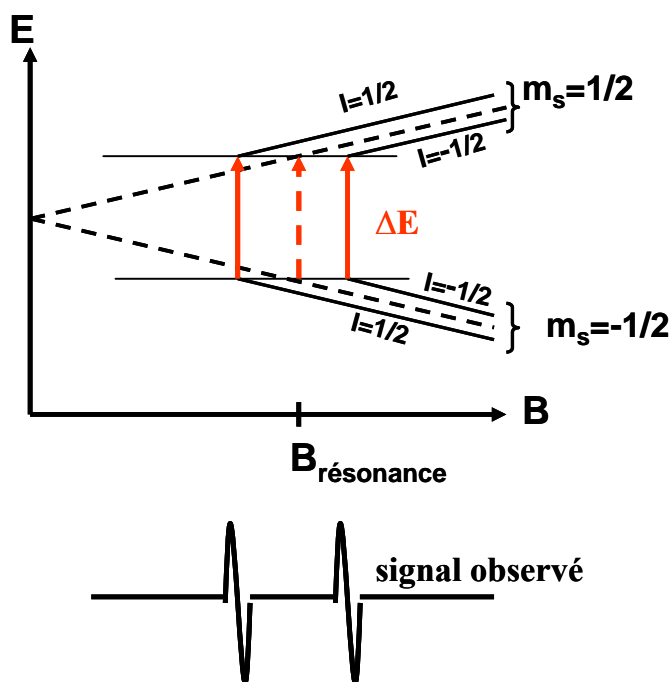


Figure B-9 : Schéma illustrant le couplage hyperfin dans le cas de l'hydrogène. La flèche en pointillés désigne la valeur de la résonance qu'on s'attend à observer sans couplage hyperfin. Les flèches pleines indiquent les valeurs pour lesquelles un signal est effectivement observé.

2-4-b) Caractéristiques d'un signal RPE

2-4-b-i) Le facteur g

La détermination de ce facteur permet d'identifier l'espèce paramagnétique observée, et parfois de remonter à son diagramme des niveaux d'énergie. Pour un signal isotrope, ce facteur peut être déterminé à partir du spectre RPE, en appliquant la formule suivante :

$$g = \frac{0,0714484 \times \nu(\text{MHz})}{B_{\text{résonance}}(\text{mT})} \quad (\text{B-11})$$

2-4-b-ii) La concentration en spins

La mesure de l'intensité du signal de résonance (obtenue par intégration) permet de calculer le nombre de spins présents dans l'échantillon par comparaison avec le spectre d'un étalon de nombre de spins connu. On peut en déduire la concentration en spins.

2-4-c) Appareillage

Le spectromètre comprend une source de micro-ondes (un klystron), une cavité dans laquelle on introduit un tube en quartz contenant l'échantillon, un détecteur de micro-onde et un électroaimant produisant un champ d'environ 0,3 T. Le spectre RPE s'obtient en enregistrant les variations de l'absorption micro-onde à mesure que le champ varie. Le spectre obtenu est la dérivée première de l'absorption. Ceci provient de la technique de détection qui mesure les pentes des courbes d'absorption.

Les analyses ont été réalisées avec l'aide de F. Beuneu (LSI, Ecole Polytechnique). Nous avons utilisé un appareil de la marque Bruker, modèle EMX, pour lequel la source est une diode Gunn. Nous sommes placés à une fréquence de 9,5 GHz.

Annexe C : Théorie de la fonctionnelle de la densité

Le but de cette annexe est de décrire le formalisme mathématique qui régit les équations de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT en anglais) depuis l'équation de Schrödinger qui décrit un système noyaux + électrons jusqu'à sa résolution par l'emploi d'approximations telles que la LDA et la GGA.

1 Chimie quantique élémentaire

1-1 Généralités

Le solide est un système fortement couplé de deux espèces, électrons et noyaux, avec à la fois des interactions inter et intra espèces. Ces interactions sont décrites par l'Hamiltonien H . Toute l'information sur l'état du système est contenue dans la fonction d'onde ϕ qui est solution de l'équation de Schrödinger (équation C-1).

$$H\phi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \phi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (\text{C-1})$$

La forme stationnaire de l'équation (C-1) (i.e. indépendante du temps) peut s'écrire selon la formulation suivante, avec E l'énergie du système.

$$H\phi(\vec{r}) = E\phi(\vec{r}) \quad (\text{C-2})$$

L'Hamiltonien H du système est constitué d'une partie cinétique T et d'une partie potentielle V tel que $H = T + V$. Nous pouvons expliciter chacun de ces termes :

$$T = T_e + T_N = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_i^2 \right) + \sum_K \left(-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_K^2 \right) \quad (\text{C-3})$$

$$V = V_{NN} + V_{Ne} + V_{ee} = \frac{e^2}{2} \sum_K \sum_{K>L} \frac{Z_K Z_L}{|\vec{R}_K - \vec{R}_L|} - \frac{e^2}{2} \sum_K \sum_j \frac{Z_K}{|\vec{R}_K - \vec{r}_j|} + \frac{e^2}{2} \sum_i \sum_{i>j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{C-4})$$

où \vec{r}_i et \vec{r}_j représentent respectivement la position du $i^{\text{ème}}$ et du $j^{\text{ème}}$ électron,
 \vec{R}_K et \vec{R}_L représentent la position du $K^{\text{ème}}$ et du $L^{\text{ème}}$ noyau d'autre part.

Il est à noter que les potentiels V_{NN} et V_{Ne} sont des termes classiques de coulomb. Le potentiel V_{ee} par contre est un terme à N-corps électronique complexe qui traduit les interactions quantiques entre électrons.

1-2 Résolution de l'équation de Schrödinger

La masse du noyau étant 1 800 fois plus grande que celle de l'électron, on peut se placer dans l'approximation de Born-Oppenheimer qui considère la position du noyau comme fixe par rapport à celle de l'électron. Le mouvement des électrons e peut ainsi être découplé de celui des noyaux N . Il ne reste donc à résoudre que la partie électronique de l'équation de Schrödinger qui se résume alors à l'équation (C-5).

$$H_{elect}(r_i, i = 1 \dots n) \phi(r_i, i = 1 \dots n) = E_{elect} \phi(r_i, i = 1 \dots n) \quad (C-5)$$

avec : $\phi(r_i, i = 1, \dots, n)$: la fonction d'onde poly-électronique du système à n électrons.

H_{elect} : l'hamiltonien électronique contenant l'énergie cinétique T_e , le potentiel V_{ee} et le potentiel coulombien (que nous noterons désormais V_{ext}).

Une des méthodes applicables pour la résolution approchée cette équation est la méthode d'**Hartree Fock**. Elle consiste à séparer l'équation de Schrödinger (une équation à n variables) en un système de n équations à une seule variable. Il faut donc décomposer la fonction d'onde poly-électronique en n fonctions d'onde mono-électroniques et considérer pour chaque électron un potentiel provenant d'un champ répulsif moyen constitué par les autres électrons.

Afin de pouvoir tenir compte de ce surplus d'énergie appelée « interactions de corrélations », de nombreuses théories ont vu le jour. Nous pouvons citer à titre d'exemple : l'interaction de configuration (CI), la théorie de perturbation à plusieurs corps (MBPT), la méthode de perturbation Moller-Plesset de 2^{ème} ou 4^{ème} ordre (MP2 / MP4), la théorie de la fonctionnelle de la densité, ...

Nous allons voir dans la suite la théorie de la fonctionnelle de densité qui est la théorie utilisée par le code VASP [VASP].

2 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La DFT repose sur le double théorème de Hohenberg et Kohn [Hohenberg, 1964], qui s'applique à tout système de N électrons interagissant dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$ et dont l'état fondamental (appelé GS pour ground-state) est non dégénéré. Hohenberg et Kohn ont montré que le potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ est une fonctionnelle (i.e. une fonction de fonction) unique de la densité électronique $n(\vec{r})$. La valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental et la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental.

L'expression de la fonctionnelle $E[n(r)]$ pour un ensemble d'électrons, dans un potentiel extérieur, est décrite par la relation suivante :

$$E[n] = F[n] + \int V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3\vec{r} \text{ avec } F[n] = T[n] + V_{ee}[n] \quad (C-6)$$

où $T[n]$ est l'énergie cinétique des électrons et $V_{ee}[n]$ le terme d'interaction entre électrons.

En principe, il est possible de calculer la densité électronique de l'état fondamental en minimisant directement cette fonctionnelle. Cependant, à l'heure actuelle, il n'existe pas de formulation exacte pour exprimer l'énergie cinétique comme une fonctionnelle de la densité électronique. L'une des méthodes pour résoudre ce problème consiste à utiliser la formulation de Kohn-Sham. Ces derniers ont montré comment remplacer le problème à plusieurs corps en interaction par un système simple de particules sans interactions ayant la même densité

électronique $n(\vec{r})$ à l'état fondamental. Ils ont extrait de $F[n]$ la contribution de Hartree V_H en définissant la fonctionnelle $G[n]$ suivante :

$$F[n] = \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + G[n] \text{ avec } G[n] = T_S[n] + E_{XC}[n] \quad (\text{C-7})$$

où $T_S[n]$ est l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction de densité $n(\vec{r})$ et $E_{XC}[n]$ contient les énergies d'échange et de corrélation du système avec interaction, tel que :

$$E_{XC} = (T[n] - T_S[n]) + (V_{ee}[n] - V_H[n]) \quad (\text{C-8})$$

Cette dernière expression, E_{XC} , est par définition la différence entre la valeur exacte de l'énergie cinétique $T[n]$ et $T_S[n]$ ainsi que la différence entre le potentiel d'interaction électronique $V_{ee}[n]$ et le potentiel d'Hartree $V_H[n]$ définie par l'équation (C-11).

En reprenant les formulations des équations C-6 à C-8, on obtient pour l'énergie totale du système d'électrons l'expression suivante :

$$E[n(\vec{r})] = \sum_i \phi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) \phi_i(\vec{r}) + \int V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3\vec{r} + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + E_{XC}[n(\vec{r})] \quad (\text{C-9})$$

$\phi_i(\vec{r})$ étant la fonction d'onde mono-électronique du $i^{\text{ème}}$ électron. Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H[n(\vec{r})] + V_{XC}[n(\vec{r})] \right) \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{C-10})$$

avec ε_i la valeur propre de l'équation de Kohn Sham pour le $i^{\text{ème}}$ électron. $V_H[n(\vec{r})]$ et $V_{XC}[n(\vec{r})]$ sont respectivement le potentiel d'Hartree et le potentiel d'échange-corrélation définis comme étant :

$$V_H[n(\vec{r})] = \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (\text{C-11})$$

$$V_{XC}[n(\vec{r})] = \frac{\partial E_{XC}[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} \quad (\text{C-12})$$

La résolution de ce système d'électrons conduit à un ensemble de monofonctions d'onde $\phi_i(\vec{r})$ à partir desquelles, la densité $n(\vec{r})$ est calculée :

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1} f_i |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{C-13})$$

avec f_i l'occupation de l'état i .

Pour résoudre explicitement ces équations, il faut connaître la densité $n(\vec{r})$. Or, elle est calculée à partir des $\phi_i(\vec{r})$ solutions du système d'équation. Ces équations sont donc auto-

cohérentes puisque la densité, solution de ces équations, doit être égale (en théorie) à celle introduite au départ pour les résoudre.

La forme analytique de tous les termes est connue à l'exception de l'expression exacte du terme d'échange-corrélation. Il faut donc recourir à des approximations pour pouvoir l'évaluer.

3 Approximations usuelles

3-1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA pour Local Density Approximation) permet de transformer la DFT, théorie à N corps exacte mais insoluble en pratique, en une théorie approchée mais soluble. La LDA est l'approximation la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et de corrélation $E_{XC}[n(\vec{r})]$. Elle consiste à écrire que la densité d'énergie d'échange et de corrélation d'un système réel, notée $\varepsilon_{XC}[n]$, est égale à celle d'un gaz d'électrons qui aurait une densité uniforme égale à la densité locale $n(\vec{r})$. Il est alors possible d'écrire la relation suivante :

$$E_{XC}[n] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{XC}[n(\vec{r})] d^3 \vec{r} \text{ avec } E_{XC} = E_X + E_C \quad (\text{C-14})$$

L'énergie d'échange $E_X[n(\vec{r})]$ s'écrit :

$$E_X[n(\vec{r})] = -\frac{3}{4\pi} (3\pi^2 n)^{1/3} \quad (\text{C-15})$$

Pour l'énergie de corrélation, le code choisi donne la possibilité d'utiliser une paramétrisation particulière. Dans le cas de VASP, il est possible de choisir parmi une paramétrisation de Perdew-Becke, Perdew-Wang, Langreth-Mehl et Perdew-Ernzerhof. Pour ces travaux, la paramétrisation utilisée est celle de Perdew-Wang de 1991 [Wang, 1991].

3-2 Approximation du gradient généralisé

Pour aller au-delà de la LDA, on peut considérer un terme d'échange et de corrélation prenant en compte le gradient de la densité en r . C'est ce qu'on appelle l'approximation du gradient généralisé (GGA pour Generalized Gradient Approximation). La fonctionnelle d'échange et de corrélation s'exprime alors à partir d'une fonction f_{XC} qui dépend et de la densité en r , et du gradient de la densité en r :

$$E_{XC}[n] = \int n(\vec{r}) f_{XC}[n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|] d^3 \vec{r} \quad (\text{C-16})$$

Comme pour la LDA, il existe différentes paramétrisations. Il faut cependant noter que l'approximation GGA ne mène pas obligatoirement à de meilleurs résultats que la LDA, tout dépend de la propriété que l'on calcule et du système que l'on traite.

Références bibliographiques

[Aagaard, 1982] : P. Aagaard, H. Helgeson, Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions: I. Theoretical considerations, *Am. J. Sci.* **282**, 237 (1982)

[Advocat, 2001] : T. Advocat, P. J. McGlinn, C. Fillet et al., Melted synthetic zirconolite-based matrices : effect of cooling rate and heat treatment on ceramic microstructure and chemical durability, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **663**, 277 (2001)

[Advocat, 2002] : T. Advocat, H. Rabiller, V. Gori et al., Etude de la stabilité chimique et physique des ceramiques zirconolite, pyrochlore et perovskite apres endommagement par bombardement externe aux ions lourds Pb^{3+} , note technique CEA SCDV/02/21 (2002)

[Allen, 1952] : A.O. Allen, J. Hochanadel, J.A. Ghormley et al., *Decomposition of water and aqueous solutions under mixed fast neutron and gamma radiation*, *J. Phys. Chem.* **56**, 575, (1952)

[Allen, 1961] : A. O. Allen, *The radiation chemistry of water and aqueous solutions*, Van Nostrand, New York (1961)

[ANDRA] site web : <http://www.andra.fr>

[ANDRA, 2005] : Z. Andriambololona, X. Bourbon, D. Crusset et al., *Référentiel de comportement des colis de déchets à haute activité et à vie longue*, ANDRA (2005)

[ANDRA bis, 2005] : M. Bues, H. Doubre, M. Panet et al., *Evolution phénoménologique du stockage géologique*, Argile, ANDRA (2005)

[Begg, 1998] : B. D. Begg, E. R. Vance and B. A. Hunter, *Zirconolite transformation under reducing conditions*, *J. Mater. Res.* **13**, 11, 3181 (1998)

[Bernas, 1996] : A. Bernas, C. Ferradini, J.-P. Jay-Gerin, *Electrons en excès dans les milieux polaires homogènes et hétérogènes*, *Can. J. Chem.* **74**, 1 (1996)

[Block, 1994] : P. E. Blöchl, *Projector augmented-wave method*, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994)

[Blondiaux, 2005] : G. Blondiaux et C. Fillet, *Les promesses des conditionnements spécifiques*, *Clefs CEA* **53**, 88 (2005)

[Blum, 1988] : A.E. Blum, A.C. Lasaga, Role of surface speciation in the low-temperature dissolution of minerals, *Nature* **331**, 431 (1988)

[Boullis, 2005] : B. Boullis et J. G. Devezeaux de Lavergne, *Le traitement du combustible usé : une filière bien maîtrisée*, *Clefs CEA* **53**, 19 (2005)

[Bouniol, 2004] : Bouniol P., Rapport CEA, Etat des connaissances sur la radiolyse de l'eau dans les colis de déchets cimentés et son approche par simulation, CEA-R-6069 (2004)

[Brown, 2005] : P. L. Brown, E. Curti and B. Grambow, “*chemical thermodynamics of zirconium*”, éd. Elsevier, Chemical thermodynamics **8** (2005)

[Buxton, 1988] : G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman *et al.*, *Chemical kinetic data base for combustion chemistry*, J. Phys. Chem. Ref. Data **17** (2), 513 (1988)

[CEA] site web : <http://www.cea.fr>

[CEA, 2001] : Rapport Technique du CEA, Rapport sur la faisabilité scientifique des matrices nouvelles de conditionnement des radionucléides à vie longue, DEN/DDIN/DPRGD /2001/3 (2001)

[Cheary, 1997] : R. W. Cheary, A. A. Coelho, *A site occupancy analysis of zirconolite $\text{CaZr}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_7$* , Phys. Chem. Minerals **24**, 447 (1997)

[Cho, 2005] : H.-R. Cho, C. Walther, J. Rothe *et al.*, *Combined LIBD and XAFS investigation of the formation and structure of Zr(IV) colloids*, Anal. Bioanal. Chem. **383**, 28, 2005.

[Chou, 1985] : L. Chou, R. Wollast, dans : « *The Chemistry of weathering* », éd. J.I. Drever, Reidel, Dordrecht, 75 (1985)

[Chou, bis, 1985] : L. Chou, R. Wollast, *Steady-state kinetics and dissolution mechanisms of albite*, Am.J. Sci. **258**, 963 (1985)

[Ciavatta, 1983] : L.Ciavatta and A. Pirozzi, *The formation of fluoride complexes of titanium(IV)*, Polyhedron **2 n°8**, 769 (1983)

[Clinard, 1982] : F. W. Jr. Clinard, L. W. Hobbs, C. C. Land *et al.*, *Alpha decay self-irradiation damage in plutonium-238-substituted zirconolite*, J. Nucl. Mat. **105**, 248 (1982)

[Clinard, 1984] : F. W. Jr. Clinard, D. E. Peterson and D. L. Rohr, *Self-irradiation effects in plutonium-238-substituted zirconolite. I. Temperature dependence of damage*, J. Nucl. Mat. **126**, 245 (1984)

[Cobut, 1998] : V. Cobut, Y. Frongillo, J.P. Patau *et al.*, *Monte-Carlo simulation of fast electron and proton tracks in liquid water*, Radiat. Phys. Chem **51**, 229 (1998)

[COGEMA] site web : <http://www.cogema.fr>

[Dacheux, 2006] : N. Dacheux, N. Clavier et J. Ritt, *Behavior of thorium–uranium (IV) phosphate–diphosphate sintered samples during leaching tests. Part I – Kinetic study*, J. Nucl. Mat. **349**, 291 (2006)

[De Hoog, 1997] : J. C. M. De Hoog and M. J. Van Bergen, Notes on the chemical composition of zirconolite with thorutite inclusions from Walaweduwa, Sri Lanka, Min. Mag., **61**, 721 (1997)

[Deschanel, 2004] : X. Deschanel, poster : « *Comportement de la zirconolite sous auto-irradiation alpha* », journées plénières NOMADE, (2004)

[Désormière, 2005] : R. Désormière, rapport de stage M1 : « Mise en place de la circulation fermée d'eau dans les expériences d'irradiation de la zirconolite. Analyse de H₂O₂ formé », (2005)

[DRIE] : site web http://www.protron-mikrotechnik.de/technology/technology_ase_e.htm

[EDF] site web : <http://www.edf.fr>

[Ekeröth, 2004] : E. Ekeröth, M. Jonsson, T. E. Eriksen *et al.*, *Reduction of UO₂²⁺ by H₂*, Journal of Nuclear Materials **334**(1), 35 (2004)

[Elliot, 1993] : A.J. Elliot, M.P. Chenier et D.C. Ouellette, Temperature dependence of g values for water and heavy water irradiated with low linear energy transfer radiation, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **89**, 1193 (1993)

[Ewing, 1992] : R. C. Ewing, L. M. Wang, *Amorphization of zirconolite: alpha-decay event damage versus krypton ion irradiation*, Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. **B65**, 319 (1992)

[Eyring, 1935] : H. Eyring, J. Chem. Phys., 3, 107, 1935.

[Farges, 1993] : F. Farges, R. C. Ewing, G. E. Jr. Gordon, The structure of aperiodic, metamict (Ca, Th)ZrTi₂O₇ (zirconolite): an EXAFS study of the zirconium, thorium, and uranium sites, J. Mat. Research **8**(8), 1983 (1993).

[Ferradini, 1999] : Ferradini, C. et Jay-Gerin, J.P., *La radiolyse de l'eau et des solutions aqueuses : historique et actualité*, Can. J. Chem. **77**, 1542 (1999)

[Fillet, 2004] : C. Fillet, T. Advocat, F. Bart et al., *Titanate-based ceramics for separated long-lived radionuclides*, C. R. Chimie **7**, 1165 (2004)

[Fois, 2004] : E. Fois, A. Gamba, E. Spano, Competition between water and hydrogen peroxide at Ti center in titanium zeolites. An ab initio study, J. Phys. Chem. **B 108**, 9558 (2004)

[Frongillo, 1996] : Y. Frongillo, M.J. Fraser, V. Cobut et al., Evolution des espèces produites par le ralentissement de protons rapides dans l'eau liquide : simulation fondée sur l'approximation des temps de réaction indépendants, J. Chim. Phys. **93**, 93 (1996).

[Frongillo, 1998] : Y. Frongillo, T. Goulet, M.J. Fraser et al., *Monte Carlo simulation of fast electron and proton tracks in liquid water – Nonhomogeneous chemistry*, Radiat. Phys.Chem. **51 n°3**, 245 (1998)

[Furrer, 1991] : G. Furrer, W. Stumm, The coordination chemistry of weathering: I. Dissolution kinetics of δ -Al₂O₃ and BeO, Geochim. Cosmochim. Acta **50**, 1847 (1986)

[Gao, 2003] : R. Gao, A. Safrany and J. Rabani, Reactions of TiO₂ excess electron in nanocrystallite aqueous solutions studied in pulse and gamma-radiolytic systems, Rad. Phys. and Chem **67**, 25 (2003)

[Gatehouse 1981] : B. M. Gatehouse, I. E. Grey, R. J. Hill et al., Zirconolite, CaZr_xTi_{3-x}O₇; Structure refinements for near-end-member compositions with x = 0.85 and 1.30, Acta Cryst. **B37**, 306 (1981)

[Ghormley, 1956] : J. A. Ghormley, A. C. Stewart, *Effects of γ -radiation on ice*, J. Am. Chem. Soc. **78**, 2934 (1956).

[Godon, 2004] : N. Godon, « Dossier de référence sur le comportement à long terme des verres nucléaires », rapport technique CEA DTCD/2004/06 (2004)

[GOUVERNEMENT] site web : www.industrie.gouv.fr/energie/nucleair

[Grundy, 1976] : P.J. Grundy and G.A. Jones, « *Electrons microscopy in the study of materials* », Edward Arnold, (1976)

[Guy, 2002] : C. Guy, F. Audubert, J.-E. Lartigue et al., *Du combustible nucléaire aux déchets: recherches actuelles*, C. R. Physique **3**, 827 (2002)

[Handbook, 2006] : Handbook of Chemistry and Physics, éd. CRC, 87th edition 2006-2007 (2006)

[Hayon, 1968] : E. Hayon, « Radical and molecular yields in radiolysis of water and aqueous solutions, Radiation chemistry of aqueous systems », édité par G. Stein, 157 (1968)

[Helgeson, 1984] : H.C. Helgeson, W.M. Murphy, P. Aagaard, Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. II. Rate constants, affective surface area, and the hydrolysis of feldspar, Geochim. Cosmochim. Acta, **48(12)**, 2405 (1984).

[Hohenberg, 1964] : P. Hohenberg and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*, Phys. Rev. B: Condens. Matter **136**, 864-871 (1964)

[Jorda, 2005] : M. Jorda et X. Dumont, *Les déchets radioactifs en France*, L'actualité chimique **285-286**, 13 (2005)

[Jorion, 2006] : F. Jorion, X. Deschanel, T. Advocat et al., *Zirconolite for minor actinide containment and alpha irradiation resistance*, Nuclear Science and Engineering **153**, 262 (2006)

[Knauss, 2001] : K. G. Knauss, M. J. Dibley, W. L. Bourcier et al., *Ti(IV) hydrolysis constants derived from rutile solubility measurements made from 100 to 300 °C*, Applied Geochemistry **16**, 1115 (2001)

[Kresse, 1999] : G. Kresse and J. Joubert, *From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented wave method*, Phys. Rev. B: Condens. Matter **59**, 1758 (1999)

[Lasaga, 1981] : A.C. Lasaga dans : « *Kinetics of geochemical processes* », éd. A.C. White, R.J. Kirkpatrick, Rev. Mineral. **8**, 1 (1981)

[Lasaga, 1983] : A.C. Lasaga, « Chemical weathering rates of silicate minerals », éd. A.C. White, S.L. Brantley, Rev. Mineral. **31**, 23 (1983)

[Lasaga, 1984] : A.C. Lasaga, *Chemical kinetics of water-rock interactions*, J. Geophys. Res. **89**, 4009 (1984)

[Leconte, 2002] : P. Leconte, Les recherches pour la gestion des déchets nucléaires : des résultats aujourd'hui, des solutions demain, Clefs CEA **46**, 4 (2002)

[Légifrance] : loi du 28 juin 2006 disponible sur le site : <http://www.legifrance.gouv.fr>

[Leturcq, 1998] : G. Leturcq, thèse « Altération et comportement à long terme de différentes classes de matériaux innovants pour le confinement des radionucléides à vie longue », Université P. Sabatier de Toulouse (1998)

[Leturcq, 2001] : G. Leturcq, T. Advocat, K. Hart et al., *Solubility study of Ti,Zr-based ceramics designed to immobilize long-lived radionuclides*, American mineralogist **86**, 871 (2001)

[Leturcq, 2005] : G. Leturcq, P. J. McGlinn, C. Barbe et al., Aqueous alteration of nearly pure Nd-doped zirconolite ($\text{Ca}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{ZrTi}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_7$), a passivating layer control, Applied Geochem. **20**, 899 (2005)

[Mazzi, 1983] : F. Mazzi and R. Munno, Calciobetafite (new mineral of the pyrochlore group) and related minerals from Campi Flegrei, Italy; crystal structures of polymignite and zirkelite: comparison with pyrochlore and zirconolite, American Mineralogist **68**, 262 (1983)

[Mc Glinn, 1995] : P. J. McGlinn, K. P. Hart, E. H. Loi et al., *pH dependence of the aqueous dissolution rates of perovskite and zirconolite at 90 °C*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **353**, 847 (1995)

[Mc Glinn, 2004] : P. J. McGlinn, T. McLeod, G. Leturcq et al., Aqueous dissolution and surface alteration studies of Nd-bearing zirconolite in 0.001M citric acid at 90 °C, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **807**, 219 (2004)

[Michard, 1989] : G. Michard, dans : « *Equilibres chimiques dans les eaux naturelles* », éd Publisud (1989)

[Mitamura, 1994] : H. Mitamura, S. Matsumoto, M. W. A. Stewart et al., *α -Decay damage effects in curium-doped titanate ceramic containing sodium-free high-level nuclear waste*, J. Am. Ceram. Soc. **77**, 2255 (1994)

[Moncouyoux, 2002] : J. P. Moncouyoux et J. P. Nabot, *La vitrification des déchets ajoute des cordes à son arc*, Clefs CEA **46**, 56 (2002)

[Monkhorst, 1976] : H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Special points for Brillouin-zone integrations*, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976)

[Munakata, 2001] : H. Munakata, Y. Oumi, A. Miyamoto, A DFT study on peroxo-complex in titanosilicate catalyst : hydrogen peroxide activation on titanisilicalite-1 catalyst and reaction mechanisms for catalytic olefin epoxidation and for hydroxylamine formation from ammonia, J. Phys. Chem. **B 105**, 3493 (2001)

[Nabot, 2005] : J. P. Nabot et F. Sudreau, *Les combustibles pour la transmutation*, Clefs CEA **53**, 88 (2005)

[NOMADE, 2002] : Rapport NOMADE, *Demande de renouvellement*, Groupements de recherche CNRS/DSC-CEA/DEN-EDF-COGEMA (2002)

[Oelkers, 2001] : E. H. Oelkers, General kinetic description of multioxide silicate mineral and glass dissolution, Geochim. Cosmochim. Acta **65(21)**, 3703 (2001)

[Östhols, 1994] : E. Östhols, J. Bruno, I. Grenthe, On the influence of carbonate on mineral dissolution: III. The solubility of microcrystalline ThO₂ in CO₂-H₂O media, Geochim. Cosmochim. Acta **58(2)**, 613 (1994)

[Pastina, 2001] : B. Pastina and J. A. La Verne, *Effect of molecular hydrogen on hydrogen peroxide in water radiolysis*, J. Phys.Chem. A **105**, 9316 (2001)

[Powder Cell] : logiciel Powder Cell, par Werner Kraus et Gert Nolze, <http://www.ccp14.ac.uk>

[Putnam, 1999] : R. L. Putnam, A. Navrotsky, B. F. Woodfield *et al.*, *Thermodynamics of formation for zirconolite ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$) from $T = 298.15 \text{ K}$ to $T = 1500 \text{ K}$* , J. Chem. Thermodynamics **31**, 229 (1999)

[Qian, 1988] : G. X. Qian, R. M. Martin, and D. J Chadi, First-principles study of the atomic reconstructions and energies of gallium- and arsenic-stabilized gallium arsenide(100) surfaces, Phys. Rev. B: Condens. Matter **38**, 7649 (1988)

[Reuter, 2001] : K. Reuter and M. Scheffler, Composition, structure, and stability of $\text{RuO}_2(110)$ as a function of oxygen pressure, Phys. Rev. B **65**, 035406-1 (2001)

[Robertson, 1996] : J. Robertson, C. W. Chen, W. L. Warren *et al.*, *Electronic structure of the ferroelectric layered perovskite $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$* , Appl. Phys. Lett. **69** (12), 1704 (1996)

[Roth, 1953] : E. M. Roth and E. S. Shanley, *Stability of pure hydrogen peroxide*, Ind. Eng. Chem. **45** (10), 2343 (1953)

[SACLAY, 2001] : Le journal de Saclay n°15, *Gestion des déchets nucléaires*, 9 (2001)

[Sattonnay, 2001] : G. Sattonnay, C. Artois, C. Corbel *et al.*, *α -Radiolysis effects on UO_2 alteration in water*, J. Nucl. Mat. **288**(1), 11 (2001)

[SENAT] site web : www.senat.fr/rap/105-358/105-3581.html

[Smith, 2003] : K. L. Smith, M. Colella, R. Cooper *et al.*, *Measured displacement energies of oxygen ions in titanates and zirconates*, J. Nucl. Mat. **321**, 19 (2003)

[Söhnel, 1977] : O. Söhnel, J. Garside, S. J. Jancic, *Crystallization from solution and the thermodynamics of electrolytes*, J. of Crystal Growth **39**, 307 (1977)

[Stumm, 1983] : W. Stumm, G. Furrer, B. Kunz, *The role of surface coordination in precipitation and dissolution of mineral phases*, Croat. Chem. Acta **56**(4), 593 (1983)

[Stumm, 1992] : W. Stumm, dans : « Chemistry of Solid-Water Interface, Processes et the Mineral Water and particule-Water Interface in Natural Systems », éd. W. Stumm, J. Wiley Interscience, New-York, 157 (1992)

[Sverdrup, 1995] : H. Sverdrup, P. Warfvinge dans : « Chemical weathering rates of silicate minerals », Rev. Mineral. **3**, éd. A.F. White, S.L. Brantley, 485 (1995)

[Toulhoat, 2003] : H. Toulhoat and P. Raybaud, Kinetic interpretation of catalytic activity patterns based on theoretical chemical descriptors, *Journal of Catalysis* **216**, 63 (2003)

[Tribet, 2006] : M. Tribet, S. Gavarini, N. Toulhoat *et al.*, *Leaching of zirconolite ceramics under H^+ and He^{2+} irradiation*, *Radiochim. Acta* **94**, 585 (2006)

[Tribet, 2007] : M. Tribet, N. Toulhoat, N. Moncoffre *et al.*, *Enhancement of zirconolite dissolution due to water radiolysis*, A paraître dans les proceedings « Materials Research Society », 2006 MRS Fall Meeting, symposium Scientific Basis for Nuclear Waste Management (2007)

[Trupin, 2000] : V. Trupin-Wasselin thèse : « processus primaires en chimie sous rayonnement. Influence du TEL sur la radiolyse de l'eau », université Paris-Sud, (2000)

[Universalis] : Encyclopédie Universalis, éd. *Encyclopaedia Universalis S. A.*

[Vance, 1994] : E. R. Vance, C. J. Ball, R. A. Day *et al.*, *Actinide and rare earth incorporation into zirconolite*, *Journal of Alloys and Compounds* **213-214**, 406 (1994)

[VASP] site web : <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>

[Wang, 1991] : Y. Wang, and J.P. Perdew, *Spin scaling of the electron-gas correlation energy in the high-density limit*, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **43**, 8911 (1991)

[Weber, 1986] : W. J. Weber, J. W. Wald, H. J. Matzke, *Effects of self-radiation damage in Cm-doped $Gd_2Ti_2O_7$ and $CaZrTi_2O_7$* , *Journal of Nuclear Materials* **138**, 196 (1986)

[Xu, 1999] : H. Xu, Y. Wang, Crystallization sequence and microstructure evolution of Synroc samples crystallized from $CaZrTi_2O_7$ melts, *J. Nucl. Mat.* **279**, 100-106 (2000)

[Zhang, 1991] : S. B. Zhang and J. E. Northrup, Chemical potential dependence of defect formation energies in GaAs: Application to Ga self-diffusion, *Phys. Rev. Letters* **67(17)**, 2339 (1991)

[Ziegler, 1985] : J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, New York (1985)

NOM : TRIBET (avec précision du nom de jeune fille, le cas échéant) Prénoms : Magaly		DATE de SOUTENANCE 10 septembre 2007
TITRE : Etude de l'effet de la radiolyse de l'eau sur la livixation de la zirconolite		
Numéro d'ordre : 142-2007		
DIPLOME DE DOCT.	DOCTEUR- INGENIEUR	DOCTORAT D'ETAT
DOCTORAT DE 3e CYCLE	Spécialité : Physique des Matériaux	
<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Cote B.I.U. - Lyon : T 50/210/19 / et bis		CLASSE :
RESUME : <p>La zirconolite est une des matrices envisagées pour le confinement des actinides mineurs dans le cadre du stockage des déchets en site géologique profond. Cependant, dans ces conditions, après plusieurs milliers d'années, l'eau peut arriver au contact du colis de déchets et être radiolysée lors de la désintégration des radionucléides. Au cours de cette thèse, nous avons donc étudié les effets de la radiolyse de l'eau, induite par des particules chargées (alphas ou protons), selon deux géométries, sur la livixation d'une zirconolite synthétique, de formule $\text{Ca}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{ZrTi}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_7$, où Nd simule la présence des actinides mineurs. Les irradiations externes ont été réalisées sur des zirconolites saines et amorphisées, dans l'eau pure ou en présence d'ions complexants. La dissolution de l'échantillon a été évaluée via le relâchement des cations constitutifs. La production de H_2O_2 radiolytique a également été mesurée. Le comportement du matériau a été évalué par calculs <i>ab initio</i>.</p>		
MOTS-CLES : zirconolite – déchets nucléaires – radiolyse – livixation – irradiation – peroxide d'hydrogène – calculs <i>ab initio</i>		
Laboratoire de recherche : Institut de Physique Nucléaire de Lyon		
Directeurs de recherches : Pierre Toulhoat – Nathalie Moncoffre		
Président du jury : H. Chermette Composition du jury : G. Blondiaux – N. Dacheux – C. Corbel – C. Jégou – P. Sautet – N. Toulhoat		228 pages